ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Лабораторные исследования трансформации фильтрационно-емкостных свойств и химического состава пород терригенного коллектора под воздействием водорода (на примере бобриковских отложений нефтяного месторождения северо-востока Волго-Уральской нефтегазоносной провинции)

С.Н.Попов[1]✉, **С.Е.Чернышов**[2], **Л.А.Абукова**[1]
[1] *Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия*
[2] *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*

Как цитировать эту статью: Попов С.Н., Чернышов С.Е., Абукова Л.А. Лабораторные исследования трансформации фильтрационно-емкостных свойств и химического состава пород терригенного коллектора под воздействием водорода (на примере бобриковских отложений нефтяного месторождения северо-востока Волго-Уральской нефтегазоносной провинции) // Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 646-655. EDN MFPSXV

Аннотация. В статье описана методика лабораторных исследований воздействия водорода на породу-коллектор. Рассмотрены этапы исследований образцов и приборы, использованные в экспериментах. Выполнен сопоставительный анализ результатов исследований фильтрационно-емкостных свойств образцов керна. Показано, что после воздействия водородом величина пористости уменьшается на 4,6 %, проницаемости – на 7,9 %. Анализ корреляционных зависимостей показал характерное изменение взаимосвязи данных характеристик: после воздействия на образцы водородом увеличился разброс значений и уменьшился коэффициент корреляции, что говорит об изменении структуры пустотного пространства. На основе результатов исследований сделан вывод о том, что снижение пористости и проницаемости образцов керна происходит из-за их небольшого уплотнения под воздействием эффективных напряжений. Химический анализ породы не показал существенного отличия в составе основных оксидов до и после воздействия водородом, что свидетельствует о химической устойчивости исследуемого пласта к водороду. Результаты экспериментов показали, что рассматриваемый горизонт может являться объектом хранения водород-метановой смеси.

Ключевые слова: водород; подземное хранилище газа; порода-коллектор; фильтрационно-емкостные свойства; химический состав пород; основные оксиды

Финансирование. Статья выполнена в рамках темы госзадания «Научное обоснование влияния гидрохимических и микробиологических процессов на развитие коррозионных явлений при сонахождении водорода и метана в широком диапазоне концентраций в геологических объектах различного типа» (FMME-2022-0007, № 122022800276-2).

Поступила: 29.09.2023 ***Принята: 25.10.2023*** ***Онлайн: 12.12.2023*** ***Опубликована: 26.08.2024***

Введение. В последнее время все больше внимания уделяется экологически чистым технологиям производства и сокращению выбросов углекислого газа в атмосферу, в том числе альтернативным источникам энергии и замене углеводородов на другие энергоносители. Так, в публикации [1] авторы отмечают актуальность проблемы глобального потепления и рассматривают технологии захвата и захоронения углекислого газа. Отмечено, что в России подобные технологии должны внедрятся в производство с помощью государственных программ и основываться на зарубежном опыте.

В качестве одного из альтернативных видов топлива предполагается использование водорода. В таком случае возникают проблемы, связанные с его производством и транспортировкой. В статьях [2-4] приводится множество способов производства данного вида топлива, которые характеризуются различной энергоэффективностью и экологичностью. Авторы данных работ рекомендуют использовать технологии, в которых не будет происходить выделение углекислого газа. Исследователи публикаций [5-7] указывают на то, что транспортировка водорода требует перевода

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 646-655
© С.Н.Попов, С.Е.Чернышов, Л.А.Абукова, 2024

его в большую плотность (сжижения), а также повышения безопасности резервуаров и транспортных систем.

Отдельным аспектом водородной энергетики является выбор объектов для хранения газа. Как показано в научных статьях [8-10], возможными объектами хранения смеси водорода и метана являются соляные каверны. Однако такие резервуары имеют свои преимущества и недостатки. В качестве преимущества можно отметить хорошую герметичность, в качестве основных недостатков – трудоемкость создания, затраты средств и небольшие объемы хранящегося топлива, поскольку большие соляные каверны обрушаются под воздействием внешних нагрузок.

Некоторые авторы рассматривают использование существующих подземных хранилищ газа (ПХГ), в которых традиционно хранится природный газ [11, 12]. Для больших объемов газа рекомендуется использовать истощенные газовые месторождения, водоносные горизонты либо хранилища, которые в настоящее время используются для хранения метана.

Серьезной проблемой, связанной с хранением водорода, является охрупчивание стальных колонн скважин и скважинного оборудования. В статьях [13-15] приводятся данные о том, что под воздействием водорода в традиционно используемых марках стали происходят физико-химические процессы, приводящие к возникновению трещин, а затем и к ухудшению их упруго-прочностных свойств. Следствием таких эффектов являются непредвиденные аварийные ситуации в скважинах и используемом оборудовании.

Негативно влияет и проявление жизнедеятельности бактерий, поглощающих водород. Специалисты [16-18] отмечают, что некоторые виды бактерий, находящихся в пласте-коллекторе, способны перерабатывать водород в сероводород, который является весьма агрессивным газом, а его воздействие на конструкцию скважины и оборудование может привести к разрушению.

При хранении водорода в пластах-коллекторах возможно его химическое взаимодействие с минералами скелета породы и вышележащих покрышек. Так авторы статей [19-21] приводят данные о том, что водород вступает в реакцию с пиритом, минералами, содержащими алюминий, а также с растворенными в воде углекислым газом и сульфатами, в результате чего образуются метан и сероводород. Следствием подобных эффектов может являться трансформация фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) пласта. В публикациях [22-24] показано, что под воздействием водорода может происходить двухкратное изменение пористости образцов керна. Подобные эффекты зависят от литологического состава пород, в связи с чем рекомендуется хранить газ преимущественно в терригенных коллекторах без примесей глин и карбонатов.

Как и для большинства традиционных ПХГ с метаном, при хранении водорода возможно возникновение сложной геодинамической обстановки на территории эксплуатируемых объектов. Как показано в статьях [25-27], изменение пластового давлениях в циклах закачки и откачки газа может привести к деформациям земной поверхности, в связи с чем на таких ПХГ требуется создавать геодинамические полигоны и наблюдать за движениями массива горных пород на территории хранилища.

Анализ публикаций показал, что в настоящее время весьма слабо изучено влияние водорода на изменение пористости и проницаемости пород-коллекторов, а также на трансформацию химического состава скелета породы. В связи с этим рассмотрен один из важных и малоизученных аспектов данной проблемы, связанный с влиянием водорода на ФЕС коллектора и изменение химического состава пород изучаемого пласта. Исследования проводились на примере терригенных отложений бобриковского горизонта Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. В таком пласте хранится газ на Карашурском ПХГ Республики Удмуртия [28-30]. Разработана методика исследований образцов керна и изготовлена установка для длительной выдержки образцов под воздействием водорода. Приведены результаты литолого-петрографических исследований шлифов образцов керна. Для выявления эффектов влияния водорода на трансформацию природных свойств породы-коллектора проведен сопоставительный анализ результатов лабораторных исследований пористости, проницаемости образцов и химического состава скелета породы.

Методология. Влияние закачки водорода на природные свойства пласта-коллектора изучалось на примере бобриковских терригенных отложений – геологического объекта подземного хранения газа в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Поскольку использовать керн из Карашурского ПХГ не представлялось возможным, для лабораторных экспериментов был отобран

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0



Рис.1. Исходный керновый материал и образцы после выбуривания

керн из аналогичного бобриковского пласта одного из нефтяных месторождений северо-востока Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (рис.1).

Отбор керна осуществлялся из интервалов с наибольшими пористостью и проницаемостью, а также с глубины, наиболее близкой к глубине залегания эксплуатационного объекта Карашурского ПХГ. Таким образом, керн был отобран с глубины 1488,4-1489,8 м. Из исходного кернового материала были выбурены 24 цилиндра (рис.1), половина из которых имели стандартные размеры (длина и диаметр 3 см), а половина – нестандартную длину (6 см) и диаметр 3 см. Образцы нестандартной длины использовались в дальнейшем для изучения упруго-прочностных свойств пород статическим методом до и после воздействия водородом.

Образцы с явными трещинами были отбракованы и не использовались в дальнейших исследованиях. Таким образом общее число образцов сократилось до 20 штук. После выбуривания образцов для них проводилась стандартная подготовка: экстрагирование спиртобензольной смесью в течение 20 суток с помощью аппаратов Сокслета и высушивание.

На рис.1 показан внешний вид подготовленных образцов керна, которые были разделены на пять групп по четыре образца (табл.1). Каждая группа состояла из двух стандартных образцов и двух «длинных» образцов. Подразумевается, что для двух стандартных образцов и двух «длинных» образцов из каждой группы будут сопоставляться результаты определения ФЕС (пористость и проницаемость), а в дальнейшем и упруго-прочностных (модуль упругости, коэффициент Пуассона, пределы прочности при растяжении и при сжатии) свойств до и после воздействия водородом.

Таблица 1

Геометрические характеристики образцов керна и их ФЕС, определенные до и после воздействия водородом

Номер группы	Номер образца	Длина h, см	Диаметр d, см	До воздействия водородом		После воздействия водородом		Абсолютное изменение		Относительное изменение	
				K_p, %	K_{per}, мД	K_p, %	K_{per}, мД	ΔK_p, %	ΔK_{per}, мД	ΔK_p, %	ΔK_{per},%
1	1	6,03	3,00	22,4	720						
1	19	5,89	3,00	23,1	848	21,3	757	–1,8	–91	–7,79	–10,73
1	11/2	3,03	3,02	23,3	759						
1	2/1	3,01	3,00	22,4	739	22,3	692	–0,1	–47	–0,45	–6,36
2	4	5,89	2,99	22,4	664						
2	12	5,84	3,00	22,2	706	21,5	646	–0,7	–60	–3,15	–8,50
2	2/2	2,90	3,00	22,9	686						
2	14	2,96	2,99	22,9	686	22,5	644	–0,4	–42	–1,75	–6,12
3	6	6,03	3,01	21,3	604						
3	15	6,01	2,99	21,4	518	20,7	495	–0,7	–23	–3,27	–4,44
3	13	2,98	2,99	23,0	643						
3	5/1	2,87	2,99	22,8	644	21,1	603	–1,7	–41	–7,46	–6,37
4	7	5,97	2,99	22,1	612						
4	3	6,02	3,00	22,6	634	22,0	618	–0,6	–16	–2,65	–2,52
4	11/1	3,00	3,02	22,7	717						
4	8/1	2,98	3,00	22,4	669	19,4	603	–3,0	–66	–13,39	–9,87
5	16	5,9	2,99	22,3	496						
5	21	5,89	3,02	21,6	463	21,0	448	–0,6	–15	–2,78	–3,24
5	2/5	2,93	3,00	22,5	611						
5	8/2	2,91	3,01	22,3	655	21,7	625	–0,6	–30	–2,69	–4,58
Среднее значение				22,4	656	21,3	612	–1,07	–44,6	–4,74	–6,46

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 646-655
© С.Н.Попов, С.Е.Чернышов, Л.А.Абукова, 2024

В табл.2 приведена подробная программа исследований образцов. Этапы исследований:

Этап 1. После стандартной подготовки образцов определялись их ФЕС по газу в условиях, близких к атмосферным: открытая пористость K_p и абсолютная проницаемость K_{per}. Исследования фильтрационных характеристик проводились согласно ГОСТ 26450.2-85 с помощью установки ПИК-ПП (АО «Геологика»). Для достоверного определения данных свойств образцы подвергались минимальному давлению обжима 2,5 МПа, чтобы исключить обтекание газа вдоль боковой поверхности образцов. Исследования проводились для выявления разброса ФЕС образцов керна и определения представительности их подборки.

Таблица 2

Основные этапы программы исследований, оборудование и определяемые параметры для каждой группы из четырех образцов

Этап	Содержание этапа исследований	Используемый прибор	Определяемые параметры
1	Образцы экстрагируются и высушиваются, определяются открытая пористость и абсолютная проницаемость по газу при эффективных напряжениях, близких к атмосферным условиям (давление обжима 2,5 МПа)	ПИК-ПП	K_{per}, K_p
2	Литолого-петрофизические исследования шлифов образцов керна	Поляризационный микроскоп Leica DM 2700P	Литолого-петрофизические свойства
3	Для трех проб измельченных образцов проводится химический анализ породы, состав основных породообразующих оксидов: Fe_2O_3, MnO, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, $S_{общ}$	Спектроскан МАКС-GV	Массовые доли оксидов
4	Из каждой группы один «длинный», один стандартный образцы и часть измельченного керна помещаются в цилиндр, в который затем подается водород. Образцы выдерживаются в цилиндре 7 сут	Цилиндр для нагнетания водорода и выдержки образцов	
5	Для образцов, извлеченных из цилиндра, определяются пористость и проницаемость по газу при эффективных напряжениях, близких к атмосферным условиям (давление обжима 2,5 МПа)	ПИК-ПП	K_{per}, K_p
6	Для образцов, извлеченных из цилиндра, проводится химический анализ породы, состав основных породообразующих оксидов: Fe_2O_3, MnO, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, $S_{общ}$	Спектроскан МАКС-GV	Массовые доли оксидов

Этап 2. Определение минералов, входящих в состав изучаемой породы.

Этап 3. Исследования проводились до воздействия водородом, при этом часть образцов была измельчена и тщательно перемешана для последующего анализа. Всего было изучено три пробы раздробленных образцов керна, поскольку предполагалось, что за счет измельчения и тщательного смешивания их состав должен быть близок друг другу. Для них проводился химический анализ основных оксидов без воздействия водорода, согласно ГОСТ 5382-2019 п. 7 (потери массы при прокаливании – п.п.п.), п. 23 (рентгеноспектральный метод определения элементов) с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра МАКС-GV.

Этап 4. Длительное воздействие водорода на образцы при помощи установки, состоящей из баллона с водородом, редуктора понижения давления с датчиками давления, герметичного цилиндра (рис.2).

Для воздействия водорода на образцы керна газ подавался из баллона со сжатым водородом вместимостью 40 дм³ и количеством газа в баллоне 6,3 м³ (рис.2). Газ, находящийся в баллоне, имел следующие характеристики:

- объемная доля водорода в перерасчете на сухой газ – не менее 99,99 %;
- суммарная объемная доля кислорода и азота – не более 0,01 %;
- массовая концентрация водяных паров при температуре 20 °С и давлении 101,3 кПа (760 мм ртутного столба) в баллоне под давлением – не более 0,2 г/м³;
- давление в баллоне при температуре 20 ºС – 14,7±0,5 МПа.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

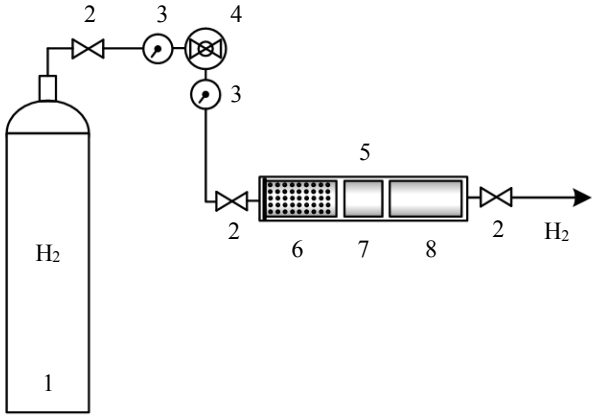


Рис.2. Схема установки для выдержки образцов керна под воздействием водорода

1 – баллон с водородом; 2 – вентили; 3 – датчики давления; 4 – редуктор понижения давления с вентилем; 5 – цилиндр с образцами керна; 6 – сито с измельченной породой; 7 – стандартный образец керна (диаметр, длина 3 см); 8 – «длинный» образец керна (диаметр 3 см, длина 6 см)

Поскольку водород в баллоне находился под высоким давлением, для его понижения к баллону присоединялся редуктор двумя датчиками, отображающими давление газа на входе и выходе из редуктора. Примерное давление газа после его снижения в редукторе составляло 0,6-0,7 МПа.

Для взаимодействия с водородом образцы керна помещались в специально изготовленный цилиндр (рис.2), имеющий входное и выходное отверстия – для подачи и вывода газа. Для каждой исследованной группы в цилиндр помещались один стандартный образец и один «длинный», а также образец измельченной породы, смоченный дистиллированной водой. Для того, чтобы измельченный керн не был вынесен вместе с газом, его помещали в специальное сито.

Редуктор и баллон подключались к цилиндру после того, как через цилиндр пропускался некоторый объем водорода, чтобы вытеснить присутствующий в цилиндре воздух. Затем оба крана цилиндра закрывались, и порода выдерживалась под воздействием водорода в течение семи суток, при этом раз в 24 ч газ в цилиндре обновлялся. Всего выдержке под воздействием водорода подвергалось пять групп образцов, т.е. пять стандартных образцов, пять «длинных» и пять образцов измельченной породы для изучения изменения ее химического состава.

Этапы 5, 6. После выдержки образцов под воздействием водорода снова определялись пористость и проницаемость по газу и выполнялся химический анализ основных оксидов.

Результаты. Результаты определения открытой пористости и абсолютной проницаемости образцов (этап 1), а также их геометрические характеристики приведены в табл.1. Пористость образцов находится в диапазоне 21,3-23,3 %, а проницаемость от 463 до 848 мД и в среднем составляют 22,4 % и 653,7 мД соответственно.

Корреляционная зависимость абсолютной проницаемости по газу образцов керна от открытой пористости отражена на рис.3 (синие кружки). Данный график показывает, что наблюдается достаточно тесная связь между данными характеристиками с коэффициентом корреляции 0,68, что говорит об однородности образцов, отобранных для исследований.

На рис.4 представлены фотографии некоторых исследованных шлифов образцов керна (этап 2). Изучение шлифов показали следующие основные результаты:

• Образцы состоят преимущественно из мелкозернистых алевритистых песчаников, по минеральному составу – кварцевых и полевошпат-кварцевых. Структура породы алеврито-псаммитовая мелкозернистая с размерами зерен 0,05-0,2 мм, преобладают зерна 0,1-0,16 мм алевритовой фракции 10-30 %. Зерна неправильной субизометричной удлиненной формы, полуокатанные. Текстура микрослоистая за счет ориентировки части удлиненных обломков.

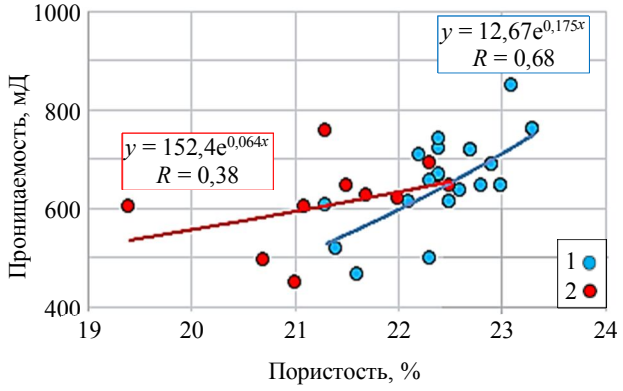


Рис.3. Зависимости проницаемости от пористости образцов керна до (1) и после (2) воздействия водородом

• Горная порода представлена зернами кварца (82-95 %), зернами полевого шпата (до 5 %), слюдой (до 8 %). Кварц характеризуется неправильной удлиненной формой, иногда со следами регенерации (0,003-0,015 мм). Иногда зерна по периферии растворены, отчего приобретают неровные края. Полевые шпаты представлены плагиоклазом со слабой пелитизацией, частично растворены. Из слюд наблюдаются лейсты мусковита, также встречаются чешуйки хлорита.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 646-655
© С.Н.Попов, С.Е.Чернышов, Л.А.Абукова, 2024

• В породе преобладает цементация вдавливания – бесцементное контактное соединение зерен кварца и обломков, которое характеризуется конформной структурой. Акцессорные минералы – зерна пироксенов размером 0,08-0,18 мм.

• Аутигенные минералы – единичные чешуйки гидрослюды размером менее 0,05 мм и кристаллы кальцита размером 0,25-0,3 мм (менее 1 %). Постседиментационные преобразования – структура вдавливания и образование конформных структур за счет регенерации кварца и уплотнения обломков.

• Пустотное пространство породы (~3-5 %) неравномерно представлено межзерновыми изолированными полыми порами предположительно вторичного происхождения, неправильной формы, размерами 0,06-0,25 мм.

В работах [21, 31, 32] показано, что частицы кварца для горно-геологических условий ПХГ практически не взаимодействуют с водородом.

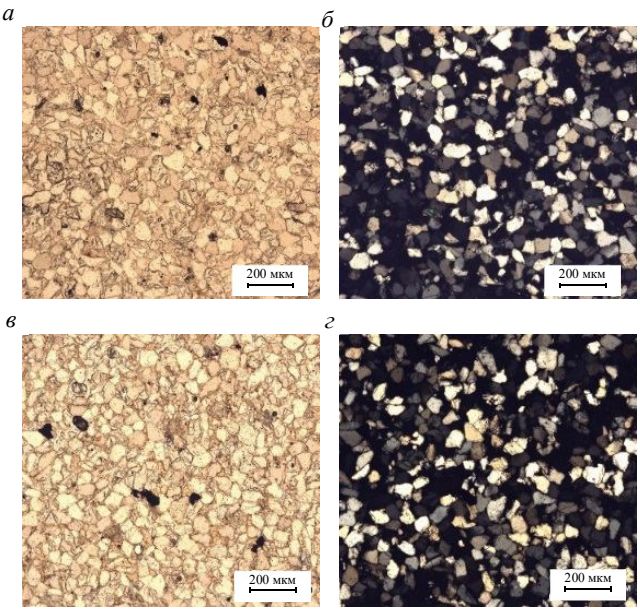


Рис.4. Фотографии исследованных шлифов образцов № 1 (*а*, *б*) и № 4 (*в*, *г*) керна: *а*, *в* – без анализатора; *б*, *г* – с анализатором

Результаты химического анализа породы (этап 3) представлены в табл.3 и на рис.5. Как видно из этих данных, образцы имеют химический состав, характерный для терригенного коллектора.

На рис.5 приведен осредненный состав оксидов по трем образцам измельченной породы, при этом отдельно построен состав с оксидом кремния и без него, так как его содержание существенно выше содержания других оксидов. В химическом составе исследованных образцов преобладает оксид кремния, количество которого составляет в среднем 96,64 %, количество остальных оксидов вместе с потерей веса при прокаливании – 2,01 % (рис.5, *а*).

Таблица 3

Результаты определения химического состава пород до и после воздействия водородом

Номер образца	Содержание в породе, %											
	Массовая доля химического элемента в перерасчете на оксид											п.п.п.
	Fe – $Fe_2O_{3\ общ}$	Mn – MnO (II)	Ti – TiO_2	Al – Al_2O_3	Si – SiO_2	Ca – CaO	Mg – MgO	Na – Na_2O	K – K_2O	P – P_2O_5	S – $S_{общ}$	
До воздействия водородом												
1	0,81	< 0,01	0,28	< 0,1	96,44	0,32	0,13	0,20	0,22	0,02	0,23	1,08
2	0,77	< 0,01	0,28	< 0,1	96,83	0,29	0,03	0,22	0,21	0,02	0,22	1,09
3	0,75	< 0,01	0,24	< 0,1	96,65	0,25	0,02	0,06	0,20	0,02	0,25	1,10
Среднее значение	**0,78**		**0,27**		**96,64**	**0,29**	**0,06**	**0,16**	**0,21**	**0,02**	**0,23**	**1,09**
После воздействия водородом												
1	0,98	0,01	0,28	< 0,1	95,01	0,46	0,11	0,14	0,25	0,02	0,29	2,58
2	0,72	< 0,01	0,24	< 0,1	95,73	0,25	0,16	0,16	0,14	0,02	0,21	1,18
3	0,75	0,01	0,23	< 0,1	97,62	0,31	0,10	0,11	0,14	0,02	0,18	1,26
4	0,82	< 0,01	0,25	< 0,1	95,64	0,24	< 0,1	0,22	0,21	0,02	0,32	1,23
5	0,72	< 0,01	0,21	< 0,1	97,11	0,28	< 0,1	0,25	0,26	0,02	0,44	1,13
Среднее значение	**0,80**	**0,01**	**0,24**		**96,22**	**0,31**	**0,12**	**0,18**	**0,20**	**0,02**	**0,29**	**1,48**
Абсолютное изменение	**0,02**		**–0,02**		**–0,42**	**0,02**	**0,06**	**0,01**	**–0,01**	**0,00**	**0,06**	**0,39**

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

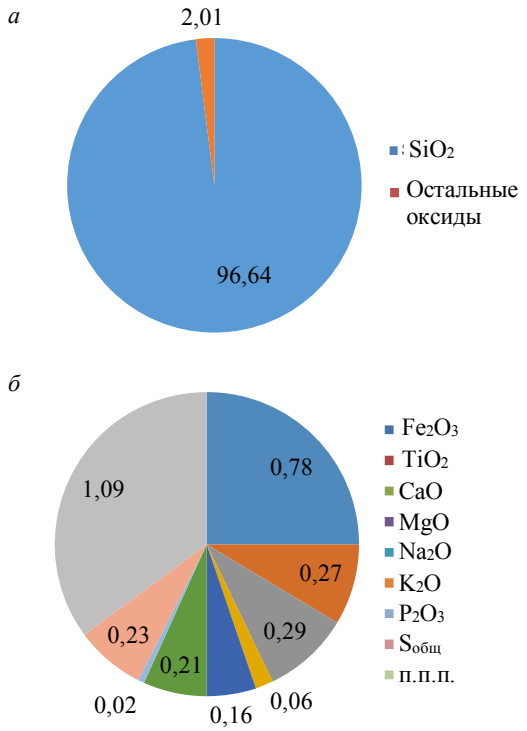


Рис.5. Результаты определения химического состава образцов до воздействия водородом:
а – все оксиды, кроме кремния, объединены в одно значение; *б* – оксид кремния исключен

Как видно из рис.5, *б*, вторым после оксида кремния по количественному составу является оксид железа (0,78 %). Также в пробах присутствовали (в порядке уменьшения содержания): оксид кальция (0,29 %), оксид титана (0,27 %), оксиды серы (0,23 %), оксид калия (0,21 %), оксид натрия (0,16 %), оксид магния (0,06 %) и оксид фосфора (0,02 %).

После выдержки образцов под длительным воздействием водорода (этапы 4, 5) можно сопоставить изменения ФЕС до и после воздействия (см. табл.1, рис.3 (красные точки), рис.6). Для удобства сравнения на каждом графике (рис.6) пунктиром отображена линия равных значений. Сопоставляя значения величин, полученных экспериментально, с данной прямой можно сразу определить, в какую сторону – уменьшения или увеличения – произошло изменение той или иной характеристики после воздействия водородом. Так, если точки находятся ниже линии равных значений, то произошло уменьшение рассматриваемого свойства породы, если выше – то, наоборот, увеличение. Также для удобства на рис.6 приведена аппроксимирующая функция линейного вида, исходящая из начала координат. На основе коэффициента при переменной x данной функции можно определить, насколько изменяется данная характеристика.

В табл.3 представлены результаты исследований химического состава породы до и после воздействия водородом (этап 6). Для более удобного анализа данных на рис.7 в процентном соотношении показан состав основных оксидов, а также их абсолютное изменение.

Обсуждение результатов. Из сопоставления результатов определения ФЕС образцов керна до и после воздействия водородом (см. рис.5) следует, что после воздействия газа пористость и

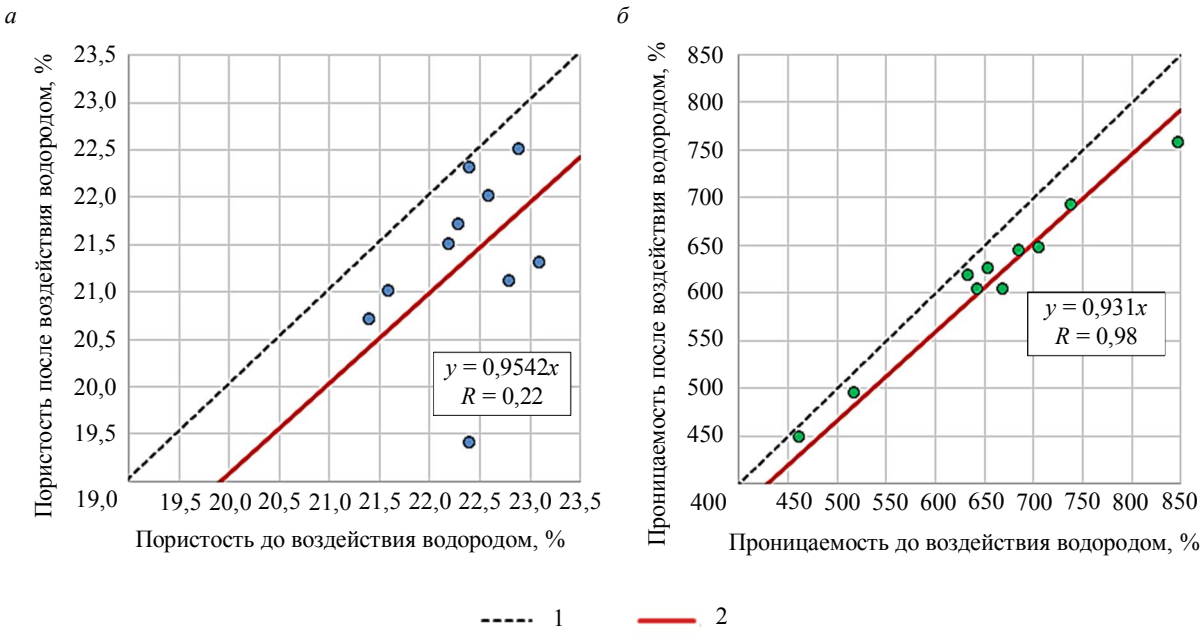


Рис.6. Сравнение величин пористости (*а*) и проницаемости (*б*) образцов керна до и после воздействия водородом
1 – линия равных значений; 2 – аппроксимация

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 646-655
© С.Н.Попов, С.Е.Чернышов, Л.А.Абукова, 2024

проницаемость снижаются на 4,6 и 7,9 % соответственно. Отсюда можно сделать вывод о том, что после воздействия водородом происходит уплотнение образцов. По мнению авторов работы, такое уплотнение стало следствием ослабления пород при воздействии водорода. Вместе с тем при измерении пористости и проницаемости образцов после такого воздействия и создания давления обжима в 2,5 МПа произошло дополнительное уплотнение образцов керна несмотря на то, что они уже подвергались влиянию сжимающей нагрузки при проведении первого цикла измерений этих свойств до воздействия водородом. Предположительно, такое воздействие нарушило прочность межзерновых контактов, что и привело к ослаблению скелета породы. Взаимосвязь изменения как пористости, так и проницаемости после воздействия водорода вполне естественна, поскольку. при изменении объема пустотного пространства происходит изменение сжимаемости породы [33-35], что приводит к вариациям ее ФЕС при изменении эффективных напряжений.

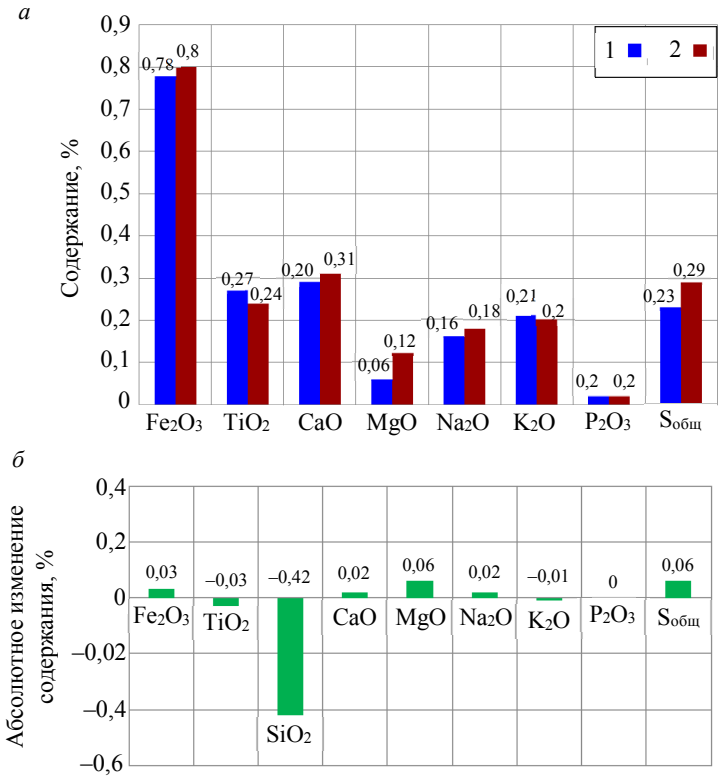


Рис.7. Среднее значение состава основных оксидов (оксид кремния исключен) до и после воздействия водородом (*а*) и их абсолютного изменения содержания после воздействия водородом (*б*) в общей массе образца
1 – до воздействия; 2 – после воздействия

Помимо корреляционных зависимостей, приведенных на рис.6, было обнаружено, что зависимость проницаемости от пористости существенно поменялась после воздействия водородом (см. рис.3): уменьшился коэффициент корреляции, а разброс значений проницаемости стал больше, и с уменьшением пористости проницаемость существенно не снижается.

В заключение необходимо рассмотреть результаты сопоставления химических анализов образцов измельченной породы до и после воздействия водородом (табл.3, рис.7). На рис.7 представлены средние значения результатов определения основных оксидов для трех образцов до воздействия водородом и пяти образцов после воздействия водородом. Изменение химического состава пород до и после воздействия водородом весьма незначительное и направлено как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Исключение составляет оксид кремния, но его содержание в породе является максимальным. В целом, такие изменения могут быть вызваны как изменением состава образцов, так и погрешностью измерений.

Таким образом, на основе сопоставления результатов химического анализа состава пород можно сделать вывод о том, что влияние водорода на химический состав образцов керна весьма незначительно. Такой результат говорит о том, что исследуемый геологический объект (бобриковский пласт) может являться объектом хранения смеси водорода и метана. В то же время в большей мере подтвердить этот вывод возможно только при проведении более детальных исследований с большим количеством образцов и при большем времени их выдержки под воздействием водорода (до одного месяца и более).

Заключение. В рамках работы рассмотрена методика и результаты лабораторных исследований влияния водорода на трансформацию ФЕС и химического состава пород терригенного коллектора на примере бобриковского горизонта Волго-Уральской нефтегазоносной области. Результаты исследований позволяют сделать следующие основные выводы:

• Авторами статьи создана экспериментальная установка и разработана специальная программа исследований образцов керна, позволяющая изучать ФЕС, плотность, динамические характеристики,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

упруго-прочностные свойства и химический состав образцов керна до и после воздействия водородом. Методика исследований апробирована на терригенных образцах керна, отобранных из бобриковских отложений одного из нефтяных месторождений Волго-Уральской провинции.

• Литолого-петрофизический анализ показал, что исследуемые образцы керна преимущественно состоят из зерен кварца, также в породе присутствует небольшое количество полевого шпата и мусковита.

• В процессе экспериментов исследовались ФЕС образцов керна до и после воздействия водородом. Результаты исследований показали, что после воздействия водородом происходит снижение пористости и проницаемости на 4,6 и 7,9 % соответственно.

• По мнению авторов работы, снижение пористости и проницаемости образцов стало следствием ослабления пород при воздействии водорода. При этом при измерении пористости и проницаемости образцов после воздействия водородом и создания давления обжима в 2,5 МПа произошло дополнительное уплотнение образцов керна несмотря на то, что они уже подвергались такому воздействию при проведении первого цикла измерений этих свойств до воздействия водородом. Воздействие водородом нарушило прочность межзерновых контактов, что привело к ослаблению породы. В то же время следует отметить, что указанные величины снижения ФЕС не столь значительны и не должны существенно повлиять на процесс закачки и отбора газа, учитывая, что водород гораздо подвижнее природного газа.

• Результаты сопоставления данных химического анализа содержания основных оксидов показали, что изменение химического состава пород до и после воздействия водородом весьма незначительно и может быть вызвано изменением состава образцов и погрешностью измерений. На основе данных результатов следует, что рассматриваемый пласт является химически устойчивым к водороду. В пользу этого говорит то, что в образцах содержится большое количество (96,64 %) оксида кремния, который в условиях изучаемого объекта не взаимодействуем с водородом.

• Анализ результатов исследований ФЕС образцов керна и их химического состава пород показывает, что влияние водорода на рассматриваемую породу-коллектор весьма незначительно. Исследуемый пласт (бобриковский горизонт Волго-Уральской нефтегазоносной провинции) может являться объектом хранения смеси водорода и метана. Однако подтвердить этот вывод возможно только при проведении более детальных исследований с большим количеством образцов и с большим временем выдержки их под воздействием водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Федосеев С.В., Цветков П.С.* Ключевые факторы общественного восприятия проектов захвата и захоронения углекислого газа // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 361-368. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.361

2. *Литвиненко В.С., Цветков П.С., Двойников М.В., Буслаев Г.В.* Барьеры реализации водородных инициатив в контексте устойчивого развития глобальной энергетики // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 428-438. DOI: 10.31897/PMI.2020.4.5

3. *Agyekum E.B., Nutakor C., Agwa A.M., Kamel S.* A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation // Membranes. 2022. Vol. 12. Iss. 2. № 173. DOI: 10.3390/membranes12020173

4. *Tarhan C., Çil M.A.* A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods // Journal of Energy Storage. 2021. Vol. 40. № 102676. DOI: 10.1016/j.est.2021.102676

5. *Liuxi Cai, Guangqian Bai, Xiufeng Gao et al.* Experimental investigation on the hydrogen embrittlement characteristics and mechanism of natural gas-hydrogen transportation pipeline steels // Materials Research Express. 2022. Vol. 9. № 4. № 046512. DOI: 10.1088/2053-1591/ac6654

6. *Hafsi Z., Mishra M., Elaoud S.* Hydrogen embrittlement of steel pipelines during transients // Procedia Structural Integrity. 2018. Vol. 13. P. 210-217. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.12.035

7. *Khare A., Vishwakarma M., Parashar V.* A Review on Failures of Industrial Components due to Hydrogen Embrittlement & Techniques for Damage Prevention // International Journal of Applied Engineering Research. 2017. Vol. 12. № 8. P. 1784-1792.

8. *Попов С.Н., Чернышов С.Е.* Механико-химические и геодинамические проблемы, возникающие при эксплуатации подземных хранилищ газа со смесью водорода и метана // Актуальные проблемы нефти и газа. 2020. № 3 (30). С. 32-43. DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2020-30.art4

9. *Jinlong Li, Xilin Shi, Chunhe Yang et al.* Repair of irregularly shaped salt cavern gas storage by re-leaching under gas blanket // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2017. Vol. 45. P. 848-859. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.07.004

10. *Pellet F.L.* Rock mechanics and environmental engineering for energy and geo-resources / EUROROCK 2018 International European Rock Mechanics Symposium, 22-26 May 2018, Saint Petersburg, Russia. Geomechanics and Geodynamics of Rock Masses, 2018. Vol. 1. P. 87-93.

11. *Gasanzade F., Bauer S., Pfeiffer W.T.* Sensitivity analysis of gas leakage through a fault zone during subsurface gas storage in porous formations / European Geosciences Union General Assembly 2019, 7-12 April 2019, Vienna, Austria. Advances in Geosciences. 2019. Vol. 49. P. 155-164. DOI: 10.5194/adgeo-49-155-2019

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

12. *Pfeiffer W.T., Al Hagrey S.A., Köhn D. et al.* Porous media hydrogen storage at a synthetic, heterogeneous field site: numerical simulation of storage operation and geophysical monitoring // Environmental Earth Sciences. 2016. Vol. 75. Iss. 16. № 1177. DOI: 10.1007/s12665-016-5958-x

13. *Martin M.L., Connolly M.J., DelRio F.W., Slifka A.J.* Hydrogen embrittlement in ferritic steels // Applied Physics Reviews. 2020. Vol. 7. № 4. № 041301. DOI: 10.1063/5.0012851

14. *Shadravan A., Amani M.* Impacts of Hydrogen Embrittlement on Oil and Gas Wells: Theories behind Premature Failures / SPE Gas & Oil Technology Showcase and Conference, 21-23 October 2019, Dubai, UAE. OnePetro, 2019. № SPE-198588-MS. DOI: 10.2118/198588-MS

15. *Zvirko O., Tsyrulnyk O., Lipiec S., Dzioba I.* Evaluation of Corrosion, Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement of Casing Pipe Steels with Different Microstructure // Materials. 2021. Vol. 14. Iss. 24. № 7860. DOI: 10.3390/ma14247860

16. *Назина Т.Н., Абукова Л.А., Турова Т.П. и др.* Микробное разнообразие и возможная активность в водоносных горизонтах подземных хранилищ газа // Микробиология. 2021. Т. 90. № 5. С. 589-600. DOI: 10.31857/S002636562105013X

17. *Dopffel N., Jansen S., Gerritse J.* Microbial side effects of underground hydrogen storage – Knowledge gaps, risks and opportunities for successful implementation // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. Iss. 12. P. 8594-8606. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.058

18. *Gregory S.P., Barnett M.J., Field L.P., Milodowski A.E.* Subsurface Microbial Hydrogen Cycling: Natural Occurrence and Implications for Industry // Microorganisms. 2019. Vol. 7. Iss. 2. № 53. DOI: 10.3390/microorganisms7020053

19. *Абрамова О.П., Филиппова Д.С.* Геобиологические особенности хранения водород-метановых смесей в подземных резервуарах // Научные труды НИПИ нефтегаз ГНКАР. 2021. Спец. вып. 2. С. 66-74. DOI: 10.5510/OGP2021SI200548

20. *Абукова Л.А., Абрамова О.П.* Прогноз гидрогеохимических эффектов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водорода с метаном // Георесурсы. 2021. Т. 23. № 1. С. 118-126. DOI: 10.18599/grs.2021.1.13

21. *Yekta A.E., Pichavant M., Audigane P.* Evaluation of geochemical reactivity of hydrogen in sandstone: Application to geological storage // Applied geochemistry. 2018. Vol. 95. P. 182-194. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.05.021

22. *Flesch S., Pudlo D., Albrecht et al.* Hydrogen underground storage – Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. Iss. 45. № 20822-20835. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.112

23. *Shi Z., Jessen K., Tsotsis T.T.* Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. Iss. 15. P. 8757-8773. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.044

24. *Gogotsi Y., Portet C., Osswald S. et al.* Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. Iss. 15. P. 6314-6319. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.073

25. *Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г., Гладышев С.В., Попов С.Н.* Геомеханические и геодинамические проблемы, сопровождающие разработку месторождений углеводородов // Записки Горного института. 2010. Т. 188. С. 153-157.

26. *Heinemann N., Alcalde J., Miocic J.M. et al.* Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges // Energy & Environmental Science. 2021. Vol. 14. Iss. 2. P. 853-864. DOI: 10.1039/d0ee03536j

27. *Shevchuk S., Kvyatkovskaya S., Shevchuk R.* Improving geodynamic monitoring practice in underground gas storage areas / 1st International Scientific Conference «Problems in Geomechanics of Highly Compressed Rock and Rock Massifs», 15-22 July 2019, Vladivostok, Russia. E3S Web of Conferences. 2019. Vol. 129. № 01006. DOI: 10.1051/e3sconf/201912901006

28. *Воробьев С.В., Сендеров С.М., Еделев А.В.* Проблема появления излишков газа в газотранспортной сети России при кратковременных нарушениях экспорта российского газа и способы ее решения // Известия Российской академии наук. Энергетика. 2017. № 2. С. 151-164.

29. *Гарайшин А.С., Рубан Г.Н.* Основные критерии выбора пласта-аккумулятора для захоронения промышленных стоков Карашурского подземного хранилища газа // Георесурсы. 2010. № 4 (36). С. 26-29.

30. *Кошеваров П.А.* Карашурское ПХГ – резервирующий комплекс Удмуртии // Газовая промышленность. 2004. № 3. С. 20-21.

31. *Berta M., Dethlefsen F., Ebert M. et al.* Geochemical Effects of Millimolar Hydrogen Concentrations in Groundwater: An Experimental Study in the Context of Subsurface Hydrogen Storage // Environmental Science and Technology. 2018. Vol. 52. Iss. 8. P. 4937-4949. DOI: 10.1021/acs.est.7b05467

32. *Hassannayebi N., Azizmohammadi S., de Lucia M., Ott H.* Underground hydrogen storage: application of geochemical modelling in a case study in the Molasse Basin, Upper Austria // Environmental Earth Sciences. 2019. Vol. 78. Iss 5. № 177. DOI: 10.1007/s12665-019-8184-5

33. *Жуков В.С., Кузьмин Ю.О.* Экспериментальная оценка коэффициентов сжимаемости трещин и межзерновых пор коллектора нефти и газа // Записки Горного института. 2021. Т. 251. № 5. С. 658-666. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.5

34. *Thanh To, Chandong Chang.* Comparison of Different Permeability Models for Production-induced Compaction in Sandstone Reservoir // The Journal of Engineering Geology. 2019. Vol. 29. Iss. 4. P. 367-381. DOI: 10.9720/kseg.2019.4.367

35. *Pettersen O.* Compaction, Permeability, and Fluid Flow in Brent-Type Reservoirs Under Depletion and Pressure Blowdown // The Open Petroleum Engineering Journal. 2010. № 3. P. 1-13. DOI: 10.2174/1874834101003010001

Авторы: **С.Н.Попов,** *д-р техн. наук, заведующий лабораторией, popov@ipng.ru, https://orcid.org/0000-0002-1110-7802 (Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия)*, **С.Е.Чернышов,** *д-р техн. наук, заведующий кафедрой, https://orcid.org/0000-0002-2034-3014 (Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия)*, **Л.А.Абукова,** *д-р геол.-минерал. наук, заведующий лабораторией, https://orcid.org/ 0000-0002-8984-7907 (Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия).*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0