

Научно-исследовательский журнал «*Chemical Bulletin*»
<https://cb-journal.ru>
2024, Том 7, № 3 / 2024, Vol. 7, Iss. 3 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>
Научная статья / Original article
УДК 622.276+ 662.769.2
DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-137-145

Влияние закачки водорода совместно с метаном на изменение физико-химических свойств песчаника

¹ Сафарова Е.А. *,

¹ Лесин В.И.,

¹ Институт проблем нефти и газа Российской академии наук,

Ответственный автор E-mail: safarova@ipng.ru

Аннотация: научные основы хранения водорода в среде, причины и механизмы его взаимодействия с другими природными газами и флюидоммещающей средой разработаны слабо. Поэтому актуально проведение комплекса исследований, направленных на уточнение основных факторов его хранения в условиях ПХГ совместно с метаном. Методами инфракрасной спектроскопии (ИК), ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофлуоресцентного анализа и измерения скоростей продольных и поперечных звуковых волн исследованы изменения физико-химических свойств образца песчаника после длительного пребывания в водород-метановой смеси (ВМС). Изменения состава горной породы подтверждаются различиями в спектрах ИК, ЯМР и преобразованию минеральной составляющей песчаника, что во многом связано с процессами кристаллизации растворенных в адсорбированной воде веществ. Результаты настоящих исследований могут быть использованы при планировании и эксплуатации подземных хранилищ газа в регионах, где будет организовано масштабное производство водорода и его хранение.

Ключевые слова: водород-метановые смеси, ПХГ, ЯМР, инфракрасная спектроскопия, процессы кристаллизации, пластовые воды

Для цитирования: Сафарова Е.А., Лесин В.И. Влияние закачки водорода совместно с метаном на изменение физико-химических свойств песчаника // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 3. С. 137 – 145. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-137-145

Поступила в редакцию: 15 мая 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 21 июня 2024 г.; Принята к публикации: 26 сентября 2024 г.

The influence of hydrogen injection together with methane on changes in the physicochemical properties of sandstone

¹Safarova E.A. *,

¹Lesin V.I.,

¹ Oil and Gas Research Institute of Russian Academy of Sciences,

* Corresponding author: safarova@ipng.ru

Abstract: the scientific basis of hydrogen storage in the environment, the causes and mechanisms of its interaction with other natural gases and fluid-containing media are poorly developed. Therefore, it is important to conduct a set of studies aimed at clarifying the main factors of its storage in UGS facilities together with methane. Changes in the physico-chemical properties of a sandstone sample after prolonged exposure to a hydrogen-methane mixture have been studied using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray fluorescence analysis, and velocity measurement of longitudinal and transverse sound waves. Changes in the composition of the rock are confirmed by differences in the IR, NMR, and transformation spectra of the mineral component of sandstone, which is largely due to the crystallization processes of substances dissolved in adsorbed water. The results of these studies can be used in the planning and operation of underground gas storage facilities in regions where large-scale hydrogen production and storage will be organized.

Keywords: hydrogen-methane mixtures, UGS, NMR, infrared spectroscopy, crystallization processes, formation waters

For citation: Safarova E.A., Lesin V.I. The influence of hydrogen injection together with methane on changes in the physicochemical properties of sandstone. Chemical Bulletin. 2024. 7 (3). P. 137 – 145. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-137-145

The article was submitted: May 15, 2024; Approved after reviewing: June 21, 2024; Accepted for publication: September 26, 2024.

Введение

Концепция развития водородной энергетики в Российской Федерации, принятая в 2021 г., определяет стратегические задачи по использованию водорода в качестве современного эффективного энергоносителя, сырья для химической промышленности на ближайшую и более отдаленную перспективу [10]. Реальный опыт хранения водород-метановых смесей в геологических структурах

крайне мал. Однако, опубликованные материалы по обобщению мирового и отечественного опыта хранения чистого водорода, гелия, радиоактивных отходов, геохимическим взаимодействиям водорода и углекислого газа с породообразующими минералами, существующему заделу микробиологических исследований на нефтегазопромысловых объектах послужили основой формирования теоретического базиса проведенных (и планируемых

в дальнейшем) экспериментальных работ. Актуальность работы определяется важностью выявления рисков хранения водорода совместно с метаном в геологических формациях, что является частью технологической цепочки производства и использования водорода как современного энергетического источника.

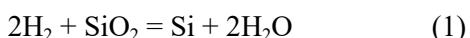
Материалы и методы исследований

Для исследования степени преобразования породы-коллектора в результате закачки ВМС были выбраны образцы песчаников Касимовского ПХГ. Керн был размещен в автоклавах (рабочее давление 8 МПа) на 2 месяца с закаченной водород-метановой смесью.

Для изучения физико-химических реакций, возникших в результате эксперимента, были использованы методами инфракрасной спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса, ультразвукового сканирования и рентгенофлуоресцентного анализа.

Результаты и обсуждения

Из исследований [1] по хранению водорода в песчанике с примесями каолинита следует, что оксид кремния реагирует с молекулами водорода с образованием атомов кремния и воды:



Такой процесс должен сопровождаться уменьшением оптической плотности образца породы как в области фононного поглощения кристаллов оксида кремния в полосе длин волн 800 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} , так и в полосе поглощения собственных колебаний молекул в кристаллах 500 cm^{-1} - 800cm^{-1} , что и наблюдалось в проведенном эксперименте.

На рис. 1 показаны спектры инфракрасного поглощения образцов горной породы, полученных до и после выдерживания в водород-метановой смеси. Коэффициент поглощения во всей области длин волн, связанных с колебаниями молекул SiO_2 снизился, что показывает снижение концентрации этих молекул в образце. Отмечено увеличение степени кристалличности образца, поскольку возникший в реакции (1) кремний не дает вклада в аморфную фазу SiO_2 .

Реакция водорода с оксидом кремния сопровождалась частичным переходом кремния в жидкую фазу, что привело к снижению концентрации кремния в твердой фазе (табл. 1). Наличие водного раствора в образце в форме жидкой фазы связанной (адсорбированной воды), которая присутствовала в образце до процедуры его подготовки к исследованию однозначно демонстрируется спектром протонной спин-спиновой релаксации, полученным методом спинового эха (см. рис. 2).

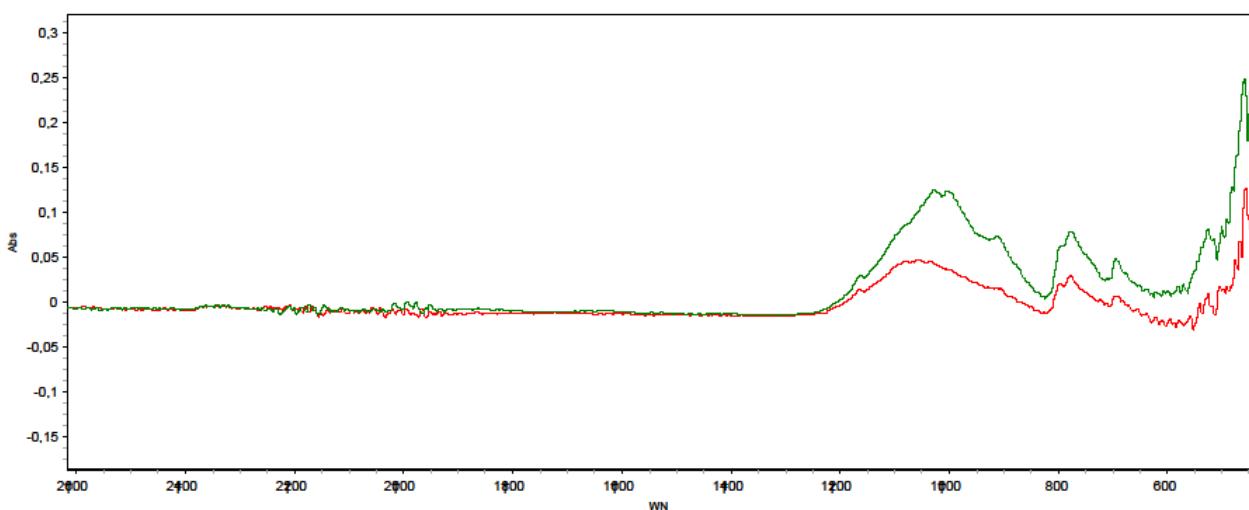
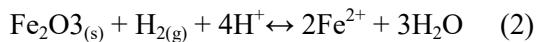


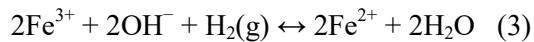
Рис. 1. Спектры ИК поглощения образца песчаника, снятые до (верхняя зеленая кривая) и после эксперимента (нижняя красная кривая).

Fig. 1. IR absorption spectra of a sandstone sample taken before (upper green curve) and after the experiment (lower red curve).

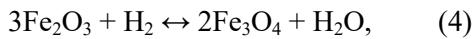
В работе [2] было исследовано влияние реакций водорода при различных давлениях, приводящих к восстановлению атомов железа в геологических формациях с водными растворами. Реакция минерала гематита – $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)}$ с водородом $\text{H}_{2(g)}$ в водном растворе приводит к образованию молекул воды:



При низком давлении H_2 :



При высоком давлении H_2 :



В зависимости от термобарических условий происходит полное, или частичное восстановление атомов железа от трехвалентного состояния до двухвалентного, что должно проявляться как изменения как минерального состава в твердой фазе- образованию вторичного магнетита-изменению активности Fe^{2+} , так и в изменениях физико-химических свойств водного раствора. По мнению

авторов, рассмотренные процессы могут существенно изменить долговечность и эффективность хранения водорода в заводненных геологических формациях [9].

Как видно из табл. 1 восстановление трехвалентных оксидов железа Fe^{3+} до двухвалентных оксидов Fe^{2+} сопровождается переходом атомов железа в водный раствор и проявляется в снижении концентрации железа в твердой фазе с 0,38% до 0,33%, что приводит к увеличению содержания воды в горной породе. Аналогичный процесс (3) растворения оксида трехвалентного железа Fe_2O_3 и перехода в двухвалентное состояние Fe^{2+} в заполненное водой поровое пространство аргиллитов и глин при циклическом повышении/снижении давления в диапазоне 5-10 МПа, 10-15 МПа, 15-20 МПа при температурах 20-25 °C, 25-35 °C и 35-40 °C, соответственно, и рост pH (рост концентрации OH^-) при этом наблюдался в [3] при моделировании

ния гидрогеохимических эффектов при подземном хранении водорода с метаном [4, 5].

Минеральный состав определялся методом порошковой рентгеновской дифракции XRD. Результаты минерального анализа, проведенного данным методом, представлены в табл. 2.

Химические реакции (1) и (4) как видно из

табл. 2 вызвали изменения в минеральном составе горной породы. Увеличение концентрации в твердой фазе одной группы элементов и снижение концентрации другой группы подтверждается изменением минерального состава после процедуры хранения (табл. 2).

Таблица 1
Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Table 1

Results of X-ray fluorescence analysis (XRF).

состояние образца	Na ₂ O общ.	Mg O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Ca O	Ti O ₂	Mn O	Fe ₂ O ₃ общ.	P ₂ O ₅	S общ.	Cl
	значения указаны в %											
до эксперимента	0,85	0,09	2,21	94,7	0,5	0,0		0,00			0,02	0,5
после эксперимента	1,47	0,11	2,13	93,5	0,4	0,1		0,00			0,03	1,2

Таблица 2
Минеральный состав (весовые %).

Table 2

Mineral composition (weight %).

состояние образца	Кварц	Слюдя	Каолинит	Галит	КПШ
до эксперимента	94,8	2,1	1,4	0,7	1,0
после эксперимента	93,5	2,2	1,3	1,3	1,7

* КПШ – калиевый полевой шпат.

* KPSh – potassium feldspar.

Как следует из табл. 2 в водную фазу перешли соединения Fe, Al, K, Ti, что выразилось в снижении их концентраций в твердой фазе после хранения в ВМС. Очевидно, что изменение состава водного раствора могло вызвать процессы кристалли-

зации растворенных ранее веществ, что и выразилось в росте концентраций Na, Mg, Ca, S (табл. 1). Минеральный состав подтверждает изменения элементного состава. Наблюдаются рост содержания галита, КПШ, слюды, снижается содержание

каолинита, происходит изменение минерального состава горной породы за счет увеличения содержания Na, Mg, Ca, S.

Благодаря обменным свойствам глины обладают электрическими зарядами, создающими значительные по напряженности электрические поля, достаточные для снижения поступательной и вращательной подвижности электрических диполей-молекул воды, что будет отражаться как увеличение времени спин-спиновой релаксации. Ферромагнитные коллоидные частицы железа частицы будут создавать дополнительные магнитные поля как на поверхности минералов, так и в водном растворе адсорбированной на поверхности минералов воды [7].

В спектрах T_2 , благодаря росту намагниченности пара- и ферромагнитных минералов могут проявляться участки, где в протонах связанный воды будет наблюдаться измененный химический сдвиг, вызванный магнитными свойствами минерала [8]. Ситуация осложняется также и тем, что водород может благодаря восстановливающим свойствам вызывать изменения состава, содержащего окисленные формы железа минерала. Уменьшение содержания железа в образце с 0,38% до 33% говорит о том, что в водном растворе могли появиться коллоидные ферромагнитные частицы железа, вызвавшие изменения в спектре T_2 . Следует отметить, что особенности определения состава минералов методом РФА состоят в том, что все металлы условно считаются оксидами, поскольку в данном приборе атомы кислорода не регистрируются напрямую из-за низкой энергии гамма-квантов, поэтому представление металлов в составе оксидов носит условный характер.

С учетом вышесказанного на основании анализа спектров T_2 -релаксации можно однозначно

утверждать следующее:

- первичный спектр T_2 водонасыщенного образца принадлежит адсорбированному (связанному) водному раствору одного химического состава, распределенному по поверхности песчаника, имеющего разброс по размерам частиц. В этом случае для описания распределения размеров г-слоев воды применима формула (3) и модель адсорбции на смеси шариков разного размера.

- спектр T_2 после выдержки в ВМС имеет два пика, что соответствует двум линиям в спектре ЯМР с разными значениями химического сдвига. Поскольку после хранения протекает реакция (1) и наблюдается рост T_2 в диапазоне времени 0,1 мс-10 мс с пиком в области 3 мс-5 мс, можно предположить, что этот спектр принадлежит водному раствору на поверхности мелких частиц оксида кремния, возникших после реакции (1) на поверхности ферромагнитных частиц, образованного прежним водным раствором с примесями орто-, мета-, пирамиевых кислот и кремнеземов типа $(Na_2O)_n \cdot SiO_2$.

Пик $T_2 \approx 100$ мс соответствует адсорбированному раствору с низкой вязкостью или/и раствору на поверхности крупных частиц кварца или слюды. Общее содержание связанного водного раствора мало изменилось, что незначительно может отразиться на проницаемости и распределении пор по размерам. Однако выпадение галита, слюды и КПШ в твердую фазу может проявиться в увеличении модуля сжатия и, как следствие скорости продольных акустических волн.

Изменения элементного состава, минерального состава, связывание кислорода из состава твердой фазы минералов с образованием воды проявились в уменьшении скорости продольных звуковых волн 1,9 км/с до 1,55 км/с после хранения образца

керна в ВМС. Скорость звуковой волны продольных колебаний зависит от величины модуля сжатия - E и плотности ρ :

$$V = (E/\rho)^{0.5} \quad (5)$$

или

$$V^2 = (E/\rho) \quad (6)$$

Используя уравнение (6), получаем, что после хранения в водород-метановой смеси величина (E/ρ) упала от 3,61 до 2,4 без учета изменения плотности, модуль упругости снизился в 1,5 раза.

Снижение плотности образца является естественным следствием реакций (1)-(4), в которых происходит растворение твердых частиц, имею-

щих более высокую плотность, чем их жидкие растворы, эти реакции также снижают скорость прохождения звуковых волн. По данным [4] в исследованных образцах мелкозернистого песчаника скорости продольных волн составили от 3,659 км/с до 5,082 км/с. Низкая скорость звука в образце, близкая к скорости звука в воде говорит о том, что песчаник является слабосцепментированным, со значительным содержанием связанной воды в образце, которое растет после закачки ВМС, что проявляется в снижении скорости звука и подтверждается спектрами протонной T_2 релаксации (рис. 2).

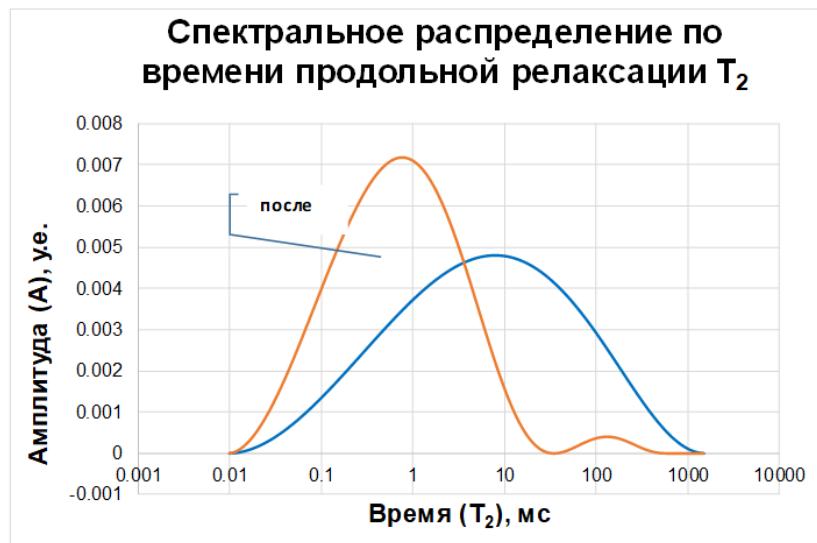


Рис. 2. Спектры спин-спиновой релаксации, снятые для образцов керна до (нижняя синяя кривая) и после выдержки в ВМС (верхняя оранжевая кривая).

Fig. 2. Spin-spin relaxation spectra taken for core samples before (lower blue curve) and after exposure to the HMW (upper orange curve).

Выводы

Совокупность проведенных анализов показывает корреляцию между экспериментальными подходами. Исходная низкая скорость звуковых волн показывает, что хранение ВМС в песчаниках вызовет дальнейшее уменьшение прочности породы, как и уменьшение его плотности, а также по-

вышенный расход водорода на процессы изменения минерального состава и водной среды.

Результат любого из проведенных анализов дает основание на проведение дополнительных исследований, направленных на определение необратимого расходования водорода и физико-химических свойств пласта.

Список источников

1. Ahmed Al-Yaseri , Ahmed Fatah // Impact of H₂-CH₄ mixture on pore structure of sandstone and limestone formations relevant to subsurface hydrogen storage // Fuel. 2024. № 358. Р. 130192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130192>]
2. Arkajyoti Pathak, Samuel Bowman, Shikha Sharma, Modeling Impacts of Fe Activity and H₂ // Aquatic Geochemistry. 2024. № 30. Р. 73 – 92. Partial Pressure on Hydrogen Storage in Shallow Subsurface Reservoirs. <https://doi.org/10.1007/s10498-024-09430-x>
3. Абукова Л.А., Абрамова О.П. Прогноз гидрохимических эффектов в глинистых флюидоупорах при подземном хранении водорода с метаном // Георесурсы. 2021. № 23 (1). С. 118 – 126. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13>
4. Голиков Н.А., Машинский Э.И., Скорости акустических волн в породах коллекторах различной пористости, проницаемости и степени водонасыщенности // Каротажник. 2012. № 3 (213). С. 100 – 110.
5. Дерягин Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураев Н.В. Вода в дисперсных системах. М.: Химия, 1989. 288 с.
6. Королев В.А. Связанная вода в горных породах. Соровский образовательный журнал. 1996. № 9. С. 80 – 87.
7. Лесин В.И. Возникновение волн плотности электрических зарядов при течении жидких коллоидных растворов. М.: «Нефтяное хозяйство», 2005. № 4. С. 37 – 39.
8. Родугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: «Интеллект», 2011. 568 с.
9. Сафарова Е.А. Оценка влияния электрохимических явлений, приводящих к потерям закачиваемого водорода на ПХГ. SOCAR Proceedings Special, 2023. Issue № 2. С. 079-081. DOI: 10.5510/OGP2023SI200894
10. Филиппова Д.С. Водород в геологической среде: особенности генерации и аккумуляции // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2023. № S2. Р. 006 – 013. DOI 10.5510/OGP2023SI200885

References

1. Ahmed Al-Yaseri, Ahmed Fatah. Impact of H₂-CH₄ mixture on pore structure of sandstone and limestone formations relevant to subsurface hydrogen storage. Fuel. 2024. No. 358. P. 130192. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130192>
2. Arkajyoti Pathak, Samuel Bowman, Shikha Sharma, Modeling Impacts of Fe Activity and H₂. Aquatic Geochemistry. 2024. No. 30. P. 73 – 92. Partial Pressure on Hydrogen Storage in Shallow Subsurface Reservoirs. <https://doi.org/10.1007/s10498-024-09430-x>
3. Abukova L.A., Abramova O.P. Forecast of hydrogeochemical effects in clayey seals during underground storage of hydrogen with methane. Georesources. 2021. No. 23 (1). P. 118 – 126. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.1.13>
4. Golikov N.A., Mashinsky E.I., Velocities of acoustic waves in reservoir rocks of different porosity, permeability and degree of water saturation. Karotazhnik. 2012. No. 3 (213). P. 100 – 110.
5. Deryagin B.V., Ovcharenko F.D., Churaev N.V. Water in dispersed systems. Moscow: Chemistry, 1989. 288 p.
6. Korolev V.A. Bound water in rocks. Sorov educational journal. 1996. No. 9. P. 80 – 87.
7. Lesin V.I. Formation of electric charge density waves during the flow of liquid colloidal solutions. Moscow: “Neftyanoye Khozyaistvo”, 2005. No. 4. P. 37 – 39.
8. Roldugin V.I. Physical chemistry of the surface. Dolgoprudny: “Intellect”, 2011. 568 p.
9. Safarova E.A. Assessment of the influence of electrochemical phenomena leading to losses of injected hydrogen in UGS. SOCAR Proceedings Special, 2023. Issue № 2. P. 079-081. DOI: 10.5510/OGP2023SI200894
10. Filippova D.S. Hydrogen in the geological environment: features of generation and accumulation. Scientific works of NIPI Neftegaz SOCAR. 2023. No. S2. P. 006 – 013. DOI 10.5510/OGP2023SI200885

Информация об авторах

Сафарова Е.А., научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3, safarova@ipng.ru

Лесин В.И., кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, 119333, г. Москва, ул. Губкина, д. 3, lesinvi@ipng.ru

Information about the authors

Safarova E.A., Scientific Researcher, Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, 3 Gubkina St., safarova@ipng.ru

Lesin V.I., PhD in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, 3 Gubkina St., lesinvi@ipng.ru