

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ГАНУШЕВИЧ КОСТЯНТИН АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 622.324

**ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ОТРИМАННЯ ГАЗОГІДРАТІВ З МЕТАНУ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ**

Спеціальність 05.15.02 – підземна розробка родовищ
корисних копалин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі підземної розробки родовищ Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет» Міністерства освіти і науки України (м. Дніпропетровськ).

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри підземної розробки родовищ Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет» Міністерства освіти і науки України (м. Дніпропетровськ)

БОНДАРЕНКО
Володимир
Ілліч

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, директор проектного та науково-дослідного центру ПрАТ «Донецьксталь – ШУ «Покровське», (м. Красноармійськ)

АГАФОНОВ
Олександр
Васильович

кандидат технічних наук, доцент, директор інституту нафтогазової інженерії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу Міністерства освіти і науки України

ВИТЯЗЬ
Олег
Юлійович

Захист відбудеться « » вересня 2015 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.080.03 із захисту дисертацій при Державному вищому навчальному закладі «Національний гірничий університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19, тел. (0562) 47-24-11.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет» Міністерства освіти і науки України (49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19).

Автореферат розісланий « » серпня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.080.03
кандидат технічних наук

М.В. Петльований

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. З кожним роком в світі все більш виразно спостерігається тенденція до збільшення споживання паливно-енергетичних ресурсів. Багато країн, маючи незначні запаси класичних видів енергоносіїв, повністю залежні від світового ринку енергетичної сировини. Для України це питання особливо актуальне, оскільки ціна на природний газ, що поставляється з за кордону, зростає з кожним роком, що негативно впливає на економіку нашої країни. У зв'язку з цим, в даний час значно зростає інтерес до нетрадиційних способів видобування різноманітних джерел енергії.

Одним з таких актуальних напрямків науково-практичних досліджень є утилізація метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій та транспортування цього газу в твердому стані до споживачів. Метан, що виділяється в гірничі виробки, стримує видобуток вугілля, підвищує його собівартість, погіршує комфортність і безпеку праці шахтарів, а виділення метану на поверхню призводить до негативних екологічних наслідків, беручи до уваги, що газ CH_4 є потужним парниковим газом.

Україна посідає восьме місце у світі за запасами вугільного метану, що складає 8 трлн m^3 і четверте місце в світі за кількістю викидів цього газу в атмосферу. Тому на даний момент в Україні існує критична проблема утилізації шахтного метану дегазаційних свердловин і вентиляційних струменів, вирішення якої, при правильному підході, може заощадити величезні кошти на придбання природного газу.

У зв'язку з вищесказаним, питання щодо підвищення безпеки гірничих робіт за допомогою утилізації метану вугільних шахт на основі застосування газогідратних технологій, що дозволяють здійснити комплексне освоєння вугільних родовищ та підвищити екологічну чистоту гірничого підприємства, є актуальним новим науковим питанням і має важливе народногосподарське значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі підземної розробки родовищ Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет» відповідно до плану найважливіших держбюджетних робіт Міністерства освіти і науки України: тема ГП-467 «Розробка методів і технологій видобування газу з природних газогідратів та створення штучних газових гідратів для оптимізації виробничих процесів (2013 – 2014); ГП-473 «Розробка наукових засад фазових перетворень у системах з техногенними та природними газовими гідратами під впливом фізичних полів і хімічних реагентів» (2014 – 2017); господарчого договору Національного гірничого університету із ВАТ «Донецьксталь – металургійний завод»: тема №010180, 2012 р. «Дослідження термобаричних процесів гідратоутворення з шахтної метано-повітряної суміші (концентрація метану – 90%, до 30% і до 1%) та господарчого договору №АД-404 / 27577 дс, 2013 р. «Отримання штучних газових гідратів з метано-повітряної суміші дегазаційних свердловин». Дисертаційна робота відповідає Стратегії розвитку вугільної промисловості України до 2030 р. та Енергетичній програмі розвитку України до 2030 року.

Мета роботи полягає в обґрунтуванні параметрів способу отримання газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт та метану з природних газових гідратів шляхом встановлення закономірностей формування перехідних процесів складових газової суміші у часі та зовнішньому тиску.

Для досягнення поставленої мети сформульовано й вирішено наступні задачі:

- виконання аналізу сучасного стану і тенденцій розвитку технологій видобування метану з газових гідратів та створення штучних газових гідратів метану на основі теоретичних та експериментальних досліджень;

- визначення параметрів та умов формування газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт в залежності від складу газу, води та концентрації поверхнево-активної речовини, що додається;

- виконання лабораторних досліджень з вивчення структури і будови метанового гідрату та закономірностей фазових переходів CH_4 -гідрат \rightarrow газ $CH_4 \rightarrow CO_2$ -гідрат;

- аналітичні дослідження процесу заміщення метану на вуглекислий газ в метановому гідраті, що дозволяє визначити об'єм метану, що витісняється на поверхню та глибину проникнення струменю CO_2 в метановий гідрат;

- визначення економічної доцільності застосування способу утилізації метану вугільних шахт та його транспортування наземним способом, а також проведення розрахунків вартості видобування метану з газових гідратів.

Ідея роботи полягає у використанні закономірностей формування перехідних процесів складових газової суміші у часі та зовнішньому тиску при утворенні газогідратів з метану вугільних шахт для обґрунтування раціональних параметрів їх транспортування.

Об'єкт дослідження – процес створення газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт та заміни метану на вуглекислий газ в метановому гідраті.

Предмет дослідження – закономірності впливу добавок до метану вугільних шахт при утворенні метанових газогідратів.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених задач у роботі використовувався комплексний підхід, який містив аналіз літературних і патентних джерел, фундаментальні закони фізичної та молекулярної хімії, основні закони термодинаміки, аналітичні розрахунки, лабораторні дослідження, методи математичної статистики.

Наукові положення, що виносяться на захист:

1. Час утворення газових гідратів з метану вугільних шахт змінюється за логарифмічною залежністю від кількості поверхнево-активної речовини ($V_{нар}$), що додається у воду, з точкою її оптимуму 3 мг/л води при постійному тиску (P) та температурі (T), що дозволяє прогнозувати час формування і термобаричні умови створення газових гідратів в промислових умовах на вугільних шахтах.

2. Час (t_{omp}) заміни CH_4 на CO_2 в метаногідратному покладі змінюється за експоненціальною залежністю від тиску подачі вуглекислого газу P_{CO_2} при

його оптимальному значенні P_{opt} , що перевищує існуюче в метаногідраті на 20%. Це дозволяє корегувати тиск подачі вуглекислого газу для досягнення оптимального режиму заміни двох газів.

Обґрунтованість і вірогідність наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджуються використанням апробованих методів аналітичних та експериментальних досліджень, достатнім їх обсягом та високим ступенем відповідності результатів (розбіжність між аналітичними та лабораторними дослідженнями не перевищує 10-15%), відповідністю основним положенням законів термодинаміки, молекулярної, колоїдної та фізичної хімії, фізики.

Наукове значення роботи полягає у встановленні закономірностей процесу формування газових гідратів з метану дегазаційних свердловин, кінетика якого залежить від складу газової суміші, мінералізації води та концентрації поверхнево-активної речовини, що використовується. Це дозволило визначити оптимальний час створення газогідратів та раціональні параметри їх формування, а також заміни метану на вуглекислий газ в метановому гідраті.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Уперше встановлено, що швидкість формування газових гідратів з метану дегазаційних свердловин змінюється від концентрації поверхнево-активної речовини за логарифмічною залежністю;

2. Встановлено, що швидкість формування газових гідратів з метану дегазаційних свердловин змінюється від кількості солей, що додаються в воду за експоненціальною залежністю;

3. Встановлена залежність між тиском закачування CO_2 в метановий гідрат та швидкістю заміни двох газів, що описується експоненціальним законом;

4. Визначений емпіричний коефіцієнт стиснення газу при його переході у газогідратний стан.

Практичне значення роботи полягає у наступному:

– розроблена лабораторна установка, що дозволяє створювати газові гідрати при різноманітних термобаричних параметрах і концентраціях газів та вдосконалювати технологію їх отримання;

– розроблені рекомендації отримання газових гідратів з метану дегазаційних свердловин, використовуючи оптимальні параметри для вугільних шахт Західного Донбасу;

– запропоновані технологічні рішення щодо утилізації метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій з подальшим транспортуванням газу у твердому стані наземним транспортом до споживачів;

– запропоновані технологічні рішення щодо видобування метану з газових гідратів за допомогою закачування вуглекислого газу в забій метанового гідрату;

– запропонований алгоритм розрахунку економічної ефективності для визначення доцільності утилізації метану вугільних шахт з використанням

газогідратних технологій та розробки газогідратного покладу за допомогою заміни двох газів.

Реалізація результатів роботи. Для «Шахтоуправління «Покровське» ПрАТ «Донецьксталь – металургійний завод» запропоновані рекомендації щодо утилізації метану дегазаційних свердловин за допомогою використання оптимальних параметрів гідратуутворення.

Особистий внесок здобувача полягає: у формулюванні мети, задач дослідження та наукових положень; обробці, узагальненні й аналізі отриманих результатів; обґрунтуванні параметрів технології створення газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт з подальшим їх транспортуванням наземним способом та параметрів заміни двох газів в метановому гідраті.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на всеукраїнських та міжнародних науково-технічних конференціях, форумах і семінарах: «Школа підземної розробки» (м. Ялта, 2010 – 2014); XXII Всесвітній гірничий конгрес (м. Стамбул, Туреччина, 2011); Szkoła Eksploatacji Podziemnej (м. Krakow, Poland, 2011, 2012); міжнародна науково-практична конференція «Геотехнології ім. Протодьяконова» (м. Дніпропетровськ, 2011); XXIII Всесвітній гірничий конгрес (м. Монреаль, Канада, 2013).

Публікації. Основні наукові положення і результати дисертаційної роботи опубліковані в 16 наукових працях, у тому числі в 1 колективній монографії, 5 – у фахових наукових виданнях з переліку МОН України, 4 – у міжнародних збірниках, 5 – у науково-технічних збірниках міжнародних конференцій та 1 патент на винахід.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків і переліку використаних джерел зі 113 найменувань на 10 сторінках; містить 144 сторінки машинописного тексту, 38 рисунків, 20 таблиць, загальний обсяг роботи – 144 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність вибраної теми досліджень, розглянуто зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету, ідею та завдання досліджень, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, викладено основні наукові положення, наукову новизну та значення отриманих результатів, наведено інформацію про особистий внесок здобувача, апробацію результатів та структуру роботи.

У першому розділі представлені результати аналізу вивчення та впровадження газогідратних технологій для утилізації метану вугільних шахт та свердловинного видобування метану за допомогою газогідратних технологій.

Досягнення останніх десятиріч в області газогідратних технологій були отримані завдяки значному інтересу до розвитку альтернативних технологій видобування природного газу, що пов'язано із постійно зростаючим попитом та ціною на газ, що імпортується з закордону. Газогідратні технології вивчає велика кількість вітчизняних та зарубіжних науковців. Особливу увагу в

даному науковому напрямку заслуговують роботи науковців Полтавського національного технічного університету імені Ю. Кондратюка, Івано-Франківського національного університету нафти та газу, Російського державного університету нафти та газу імені І.М. Губкіна, Техаського університету (США), університету Колорадо (США), Державного університету Орегону (США), університету NTNU (Норвегія), науково-дослідницького центру «Marum» (Німеччина), а також наукових підрозділів компаній Conoco Phillips (США), Hydrate Energy International (США), Mitsui (Японія) та ін.

Проведений аналіз способів утилізації метану вугільних шахт та стану нафтогазовидобувної промисловості України вказує на нестачу нових радикальних технологічних рішень зі збільшення об'ємів видобування метану вугільних родовищ, покращенню екологічної безпеки, та зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище. Тому в роботі розглядається спосіб утилізації метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій з подальшим транспортуванням газу в твердій формі до споживачів.

На сьогоднішній день існують декілька стандартних способів утилізації метану з дегазаційних свердловин вугільних шахт і при цьому, практично, не розглядаються альтернативні способи видобування цього газу. До того ж, стандартні способи видобування газу представляють собою транспортування здобутого газу в газоподібному або в зрідженому стані при високому тиску, що є досить небезпечним та коштовним способом.

Забезпечення високої технологічності процесу утилізації метану з дегазаційних свердловин вугільних шахт є досить актуальним напрямом досліджень. У зв'язку з цим, в даному розділі приділена значна увага вивченню властивостей та структури газових гідратів різних газів, умовам їх формування та дисоціації при різних термобаричних умовах.

За результатами виконаного аналізу сформульовані мета роботи, задачі досліджень та обґрунтовані методи їх вирішення.

У другому розділі наведено результати експериментальних досліджень по встановленню оптимальних термобаричних параметрів формування газових гідратів з різних газів при їх різній концентрації.

Експериментальні дослідження проводилися на унікальній

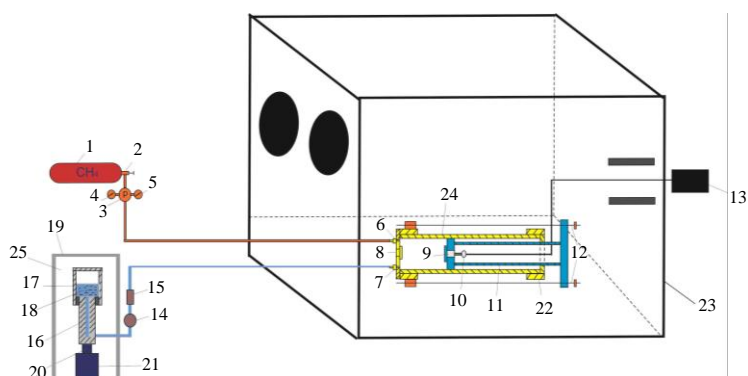


Рисунок 1 – Лабораторна установка для створення газових гідратів при різних термобаричних умовах: 1 – балон з метаном; 2 – вентиль балона; 3 – редуктор (регулюємий); 4 – манометр високого тиску; 5 – манометр низького тиску; 6 – штуцер введення метану; 7 – штуцер введення води; 8 – прозоре вікно циліндру; 9 – прозоре вікно штоку; 10 – блок світлодіодів; 11 – шток; 12 – стяжні болти з гайками; 13 – акумулятор для живлення світлодіодної лампи; 14 – манометр тиску води; 15 – вентиль введення регулювання подачі води; 16 – шток агрегату тиску води; 17 – циліндр агрегату тиску води; 18 – вода; 19 – жорстка рама; 20 – шток гідродократу; 21 – корпус гідродократу з тиском до 50 атмосфер (до 5 МПа); 22 – направляючий фланець; 23 – кліматермокамера; 24 – реактор для формування газових гідратів; 25 – агрегат для подачі води під тиском

лабораторній установці для моделювання процесу створення газових гідратів, а також фазових переходів при їх формуванні та дисоціації (рис. 1).

Розроблена установка дозволяє змінювати температуру середовища від -60 до $+30$ °C та створювати тиск в реакторі до 200 атм. Вона складається з

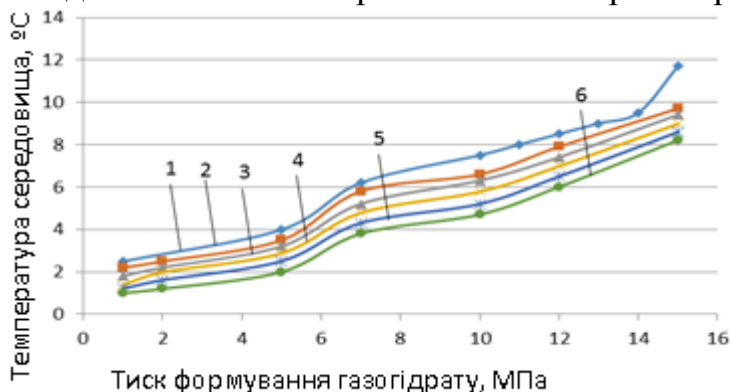


Рисунок 2 – Залежність термобаричних параметрів утворення газового гідрату від концентрації метану в газовій суміші: 1 – 95% CH_4 ; 2 – 90% CH_4 ; 3 – 86% CH_4 ; 4 – 75% CH_4 ; 5 – 72% CH_4 ; 6 – 67% CH_4

чотирьох основних елементів: гідравлічного та газового блоків, термокамери та контрольно-вимірювальної апаратури. Експериментальна частина слугує головним чином джерелом подавання газу та води, вимірювання їх витрат, а також створення потрібного тиску в системі.

Встановлення оптимального тиску утворення газових гідратів при зміні температури середовища, в якому відбувався процес гідратоутворення, вимагало визначення складу

газової суміші в процентному співвідношенні.

Автором запропоновано провести такий аналіз за допомогою відбору декількох сумішей дегазаційних свердловин вугільних шахт з різною концентрацією в них газів та дослідити термобаричні умови утворення газового гідрату з кожної газової суміші. В результаті досліджень було виявлено, що зі збільшенням концентрації CH_4 в газовій суміші на 5%, тиск потрібний для утворення гідрату з цього газу зростає приблизно на 3 атм.

Фізичне моделювання процесу формування газових гідратів в реакторі лабораторної установки дало змогу встановити закономірності протікання процесу гідратоутворення при зміні термобаричних параметрів та концентрації газів. Таким чином, були встановлені закономірності, які дозволили визначити залежність тиску формування газових гідратів від температури середовища та складу газової суміші (рис. 2).

Важливою проблемою, що виникає при створенні штучних гідратів є фактор часу. Виходячи з цього, метою досліджень була інтенсифікація процесу гідратоутворення за допомогою різних методів впливу на процес.

Одним з таких способів є додавання поверхнево-активної речовини – дибутілфенола, обробленого окисом етилену (ДБ). Дослідження проводились при температурі усередині реактора $T = +7 \dots +9$ °C та тиску $P = 5$ МПа.

В результаті лабораторних досліджень була побудована узагальнена залежність часу формування газового гідрату від концентрації поверхнево-активної речовини, що додається (рис. 3).

Залежність, що представлена на рис. 3 описується наступною системою рівнянь:

$$\begin{cases} 0,3 \leq ПАР \leq 3; \\ t = -1,128 \ln(n) + 6,3533; \\ 4 \leq ПАР \leq 8; \\ t = 2,4498 \ln(n) - 4,7421, \end{cases} \quad (1)$$

де t – час утворення газогідрату, хв.; n – кількість поверхнево-активної речовини, що додається, мг/л.

Виходячи з результатів досліджень (рис. 3, рівняння 1), піком швидкості формування газового гідрату є додавання поверхнево-активної речовини кількістю 3 мг на 1 л води при якому час утворення газового гідрату склав 20 хв, що в 21 раз швидше утворення газового гідрату без додавання поверхнево-активної речовини.

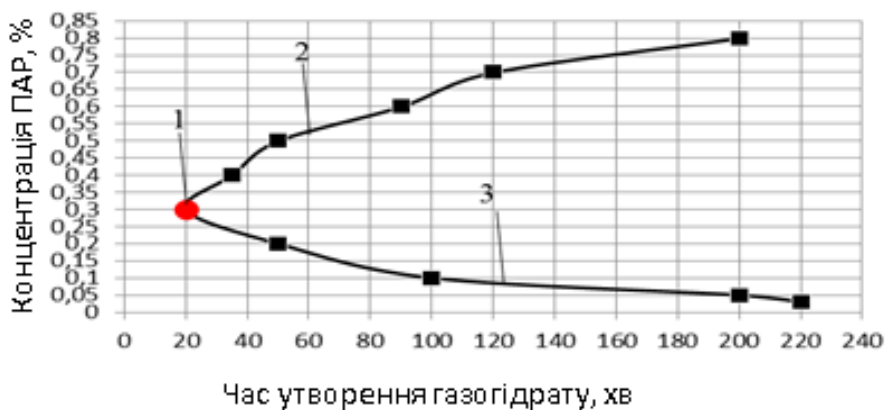


Рисунок 3 – Узагальнена залежність часу утворення газового гідрату від концентрації поверхнево-активної речовини та температурі +10 °С: 1 – оптимальна концентрація ПАВ; 2 – концентрація ПАВ від 3 до 8 мг/л; 3 – концентрація ПАВ від 0,3 до 3 мг/л

Проаналізувавши отриманні результати, зроблено висновок, що існує оптимальне значення кількості поверхнево-активної речовини, що додається в воду, при якій швидкість утворення газогідрату є максимальною. При додаванні поверхнево-активної речовини кількістю більшою за оптимальну, швидкість гідратоутворення починає зменшуватися та при кількості 8 мг/л процес формування газогідрату стає неможливим.

Також в результаті досліджень з'ясувалось, що хімічна група, яка входить до складу поверхнево-активної речовини $O(CH_2CH_2)_nH$ структурує воду в шестичленний цикл (рис. 4), тим самим кристалізуючи її, і, як наслідок, прискорюючи утворення газових гідратів. Тобто поверхнево-активна речовина, що використовується, сприяє

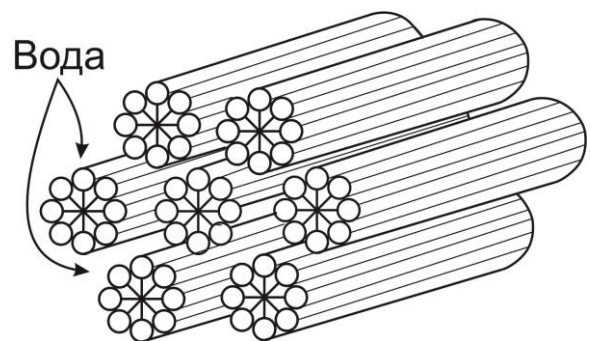


Рисунок 4 – Структурування води поверхнево-активною речовиною

утворенню структури водного каркасу, в який в наслідку входять молекули газу, створюючи тим самим газовий гідрат.

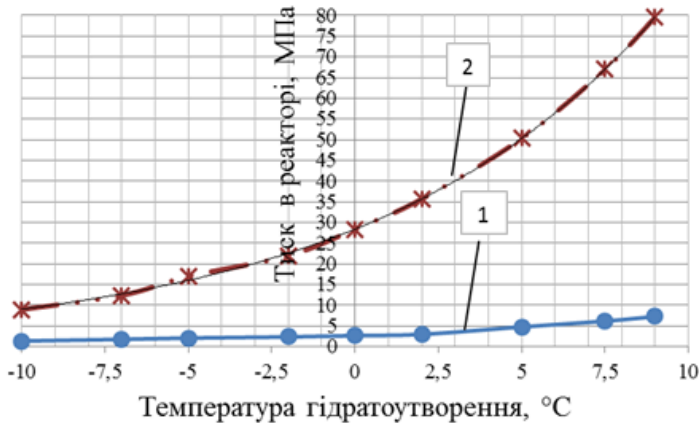


Рисунок 5 – Порівняння термобаричних параметрів утворення газового гідрату з використанням води: 1 – прісна; 2 – шахтна

встановлення впливу мінералізації води на термобаричні умови та час формування газових гідратів. Узагальнені результати експериментів представлені на рис. 5.

Аналіз графіків рис. 5 дозволив встановити, що наявність в воді мінеральних солей зсуває рівноважні умови гідратоутворення в сторону більш високого тиску. Причому, найсуттєвіше збільшення потрібного для гідратоутворення тиску відбувається при додаванні солей від 20 до 40 г на 1 л води. Встановлена експоненціальна залежність тиску гідратоутворення (P) від температури (t) при додаванні солей 40 г/л, що описується емпіричним рівнянням $P = 28,4e^{0,1144 t}$, при $R^2 = 0,98$.

Феномен різкого збільшення тиску гідратоутворення пояснюється тим, що при додаванні солей до водного розчину, вони вбирають в себе воду, зменшуючи тим самим кількість води, що має реагувати з газом. Тобто, зі збільшенням кількості солей, що не мають октаедричну структуру, кількість води потрібної для реакції зменшується, що перешкоджає процесу гідратоутворення.

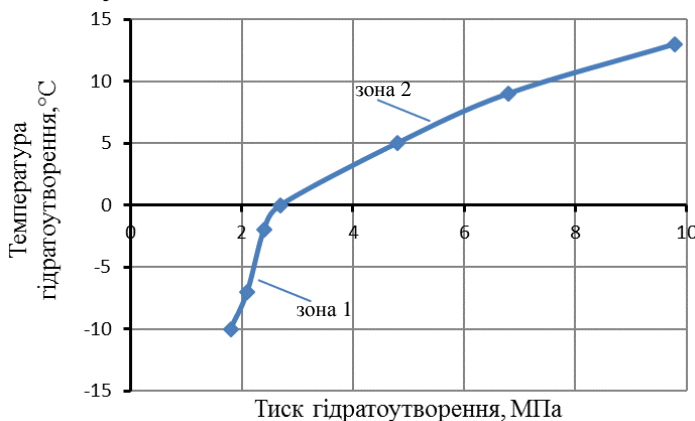


Рисунок 6 – Залежність тиску утворення гідрату метану від температури $-10 \dots 1$ °C (зона 1) та $0 \dots +13$ °C (зона 2)

В процесі створення метанового гідрату відбувається фазовий перехід, що описується наступним рівнянням $CH_4 + H_2O = CH_4 \cdot 5,75H_2O$, при якому

Наступним напрямом досліджень було встановлення закономірностей утворення газових гідратів при додаванні шахтної води різної мінералізації замість прісної води. При проведенні експериментів використовувався газ з концентрацією в ньому метану в середньому 95% та мінералізована вода с загальною кількістю солей від 5 до 40 г/л води. В процесі досліджень використано декілька зразків шахтної води з метою

В третьому розділі досліджено процес створення штучного метанового гідрату за різних термобаричних умов та розглянуто механізм фазових переходів при заміні метану на вуглекислий газ в попередньо створеному метановому гідраті.

молекули газу метану проникають до молекул води під визначеним тиском та температурою, що зумовлює формування газових гідратів. При цьому газогідрати починають утворюватися на межі контакту води з газом та поступово заповнюють весь об'єм резервуару.

В результаті лабораторних досліджень були визначені оптимальні термобаричні параметри створення метанових гідратів та їх стабільного існування (рис. 6). В ході експериментів з'ясувалося, що при утворенні гідратів при температурі від -10 до -2 °С (зона 1) тиск практично не змінюється. При температурі вище $+1$ °С (зона 2) тиск гідратоутворення має змінюватись більш радикально. Така закономірність пояснюється тим, що при температурі в реакторі менше 0 °С вода легше кристалізується з формуванням льоду, кристалічна решітка якого за своєю структурою дуже схожа на решітку газогідрату. При підвищенні температури для попередження звільнення молекул газу з водних каркасів необхідно збільшити тиск в реакторі.

Паралельно з визначенням термобаричних параметрів формування метанових гідратів велись дослідження зі встановлення параметрів утворення гідратів вуглекислого газу для обґрунтування можливості заміни метану на вуглекислий газ в попередньо створеному метановому гідраті. Для цього були проведені експерименти з формування гідратів CO_2 при різних термобаричних умовах. В результаті цих досліджень було визначено, що тиск потрібний для утворення газового гідрату CO_2 приблизно на 35% менше тиску потрібного для формування гідрату CH_4 при тому ж значенні температури (рис. 7).

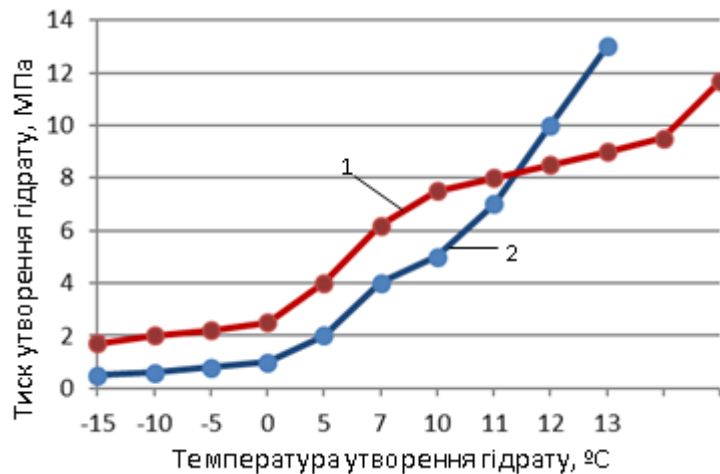


Рисунок 7 – Графік порівняння термобаричних умов формування гідрату при однакових термобаричних умовах їх утворення: 1 – CH_4 ; 2 – CO_2

При аналізі складу утвореного газового гідрату CO_2 було визначено, що він включає в 2 – 2,5 рази більше вуглекислого газу ніж гідрат CH_4 включає в себе метану. Відповідно був введений емпіричний коефіцієнт заміни метану вуглекислим газом в попередньо створеному газовому гідраті, що має вигляд

$$K_n = \frac{V_{CO_2}}{2,5 \cdot V_{CH_4}},$$

де K_n – коефіцієнт заміни метану на вуглекислий газ; V_{CO_2} – об'єм CO_2 , що закачується, м³; V_{CH_4} – об'єм CH_4 , що виходить на поверхню, м³.

Цей коефіцієнт використовується для розрахунку потрібного об'єму CO_2 , що закачується в гідрат для витиснення метану на поверхню (рис. 8).

Виходячи з результатів процесу заміни двох газів, що наведено на рис. 8, визначено, що заміщення гостьових молекул газу в твердому гідраті відбувається за 120 хвилин, за умови, що термобаричні параметри контролюються протягом проведення всього експерименту. Також результати досліджень показали, що заміщення метану на вуглекислий газ в метановому гідраті відбувається на 70 – 80%, тобто, гідрат, що утворився складається на 20% з CH_4 і на 80% – з CO_2 .

В четвертому розділі виконано обґрунтування параметрів способу утилізації метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій, а також видобування метану природних газових гідратів.

Для транспортування метану в твердому газогідратному стані використовується унікальна властивість газових гідратів – ефект самоконсервації,

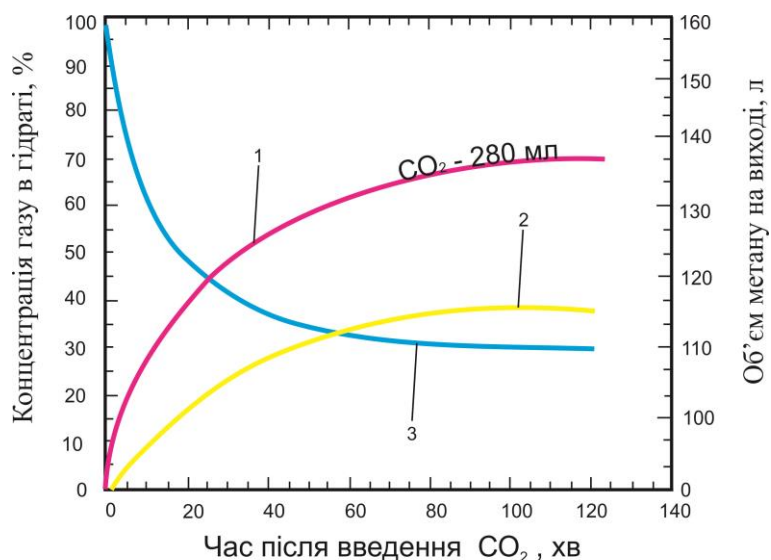


Рисунок 8 – Графіки визначення параметрів заміщення CH_4 на CO_2 у попередньо створеному газовому гідраті: 1 – зміна концентрації CO_2 у гідраті; 2 – об'єм метану, що витискується з гідрату, л; 3 – концентрація твердого гідрату CH_4

який дає можливість транспортувати гідрати при температурі $-10...-20\text{ }^\circ\text{C}$ та при атмосферному тиску.

На першому етапі за допомогою розробленої мобільної установки уловлюється метан з дегазаційної свердловини вугільної шахти та при тиску 5 МПа та температурі $+8...+9\text{ }^\circ\text{C}$ переводиться в твердий газогідратний стан. На другому етапі гідрат примусово консервується завдяки зниженню температури до $-10...-20\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску до 1 атм. Далі відбувається транспортування газового гідрату, після якого

метаногідрат збирають у підземний бункер, де його розморожують. Метан, що виділяється внаслідок підвищення температури подається по трубопроводу до користувачів.

На рис. 9 представлена запатентована нова технологічна схема утилізації метану дегазаційних свердловин вугільних шахт, що включає використання універсальної мобільної установки для каптування метану дегазаційних свердловин.

На основі результатів досліджень зі створення газових гідратів з метану вугільних шахт було проведено моделювання процесу заміни CH_4 на CO_2 в реакторі за допомогою закачування вуглекислого газу в попередньо створений

метановий гідрат для витиснення газу метану з останнього (рис. 10).

Як наслідок, було встановлено, що оптимальним тиском закачування CO_2 , в плані реалізації найшвидшого процесу заміни, що становить 120 хв, є тиск, що на 20% вище тиску існуючого в попередньо створеному метановому гідраті.

Крива 1 являє собою результати досліджень проникнення струменю CO_2 в метановий гідрат при тиску 9,6 МПа (що на 20% вище пластового тиску) та температурою $+8...+9\text{ }^\circ\text{C}$. При таких термобаричних параметрах струмінь вуглекислого газу проникає на два метри до метанового гідрату за 120 хв, що становить найкоротший час в порівнянні з іншими результатами експериментів. Встановлена експоненціальна залежність довжини проникнення струменю (L) від часу (t) при оптимальному тиску закачування CO_2 описується емпіричним рівнянням $L = 0,1518e^{1,3133t}$, при $R^2 = 0,99$.

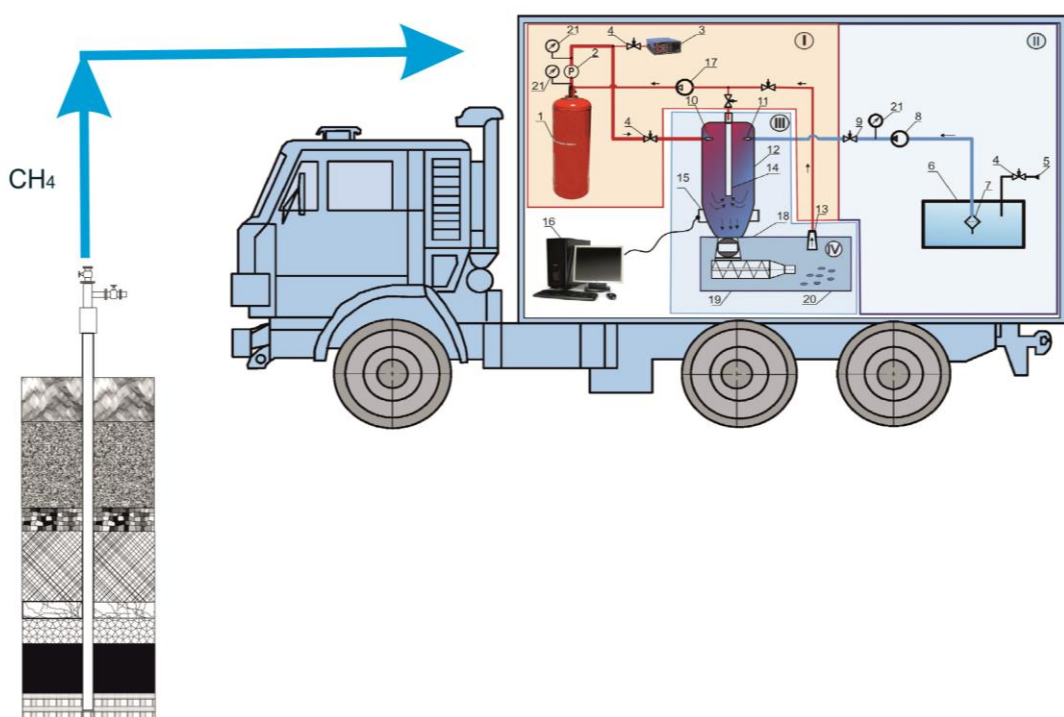


Рисунок 9 – Технологічна схема утилізації метану дегазаційних свердловин вугільних шахт: 1 – газовий балон; 2 – редуктор; 3 – газоаналізатор; 4 – вентиля; 5 – введення води; 6 – резервуар для води; 7 – водяний фільтр; 8 – водяний насос; 9 – регулятор тиску води; 10 – штуцер вводу газу; 11 – форсунка високого тиску; 12 – реактор; 13 – виведення газу, що виділяється із зразків; 14 – трубка для виходу газу, що не прореагував; 15 – вікно для спостереження процесу; 16 – відеокамера та комп'ютер; 17 – компресор; 18 – пропускна камера; 19 – шнек; 20 – камера зберігання зразків газових гідратів; 21 – манометр

На основі проведених експериментів було одержано емпіричне рівняння (2) для визначення оптимального тиску закачування CO_2 в метановий гідрат для витиснення з нього газу CH_4 :

$$P_{opt} = P_{reak} + 0,2 \cdot P_{reak}, \quad (2)$$

де P_{opt} – оптимальний тиск закачування CO_2 в попередньо створений метановий гідрат, МПа; P_{reak} – тиск, що існує в реакторі на початку експерименту, МПа; 0,2 – емпіричний коефіцієнт, що означає 20% різницю між величиною тиску закачування CO_2 в метановий гідрат та величиною існуючого тиску в реакторі. Для існуючих геологічних умов цей тиск становить $P = 9,6$ МПа при температурі у газогідратному покладі $t = +7 \dots +8$ °С на глибині 700 м.

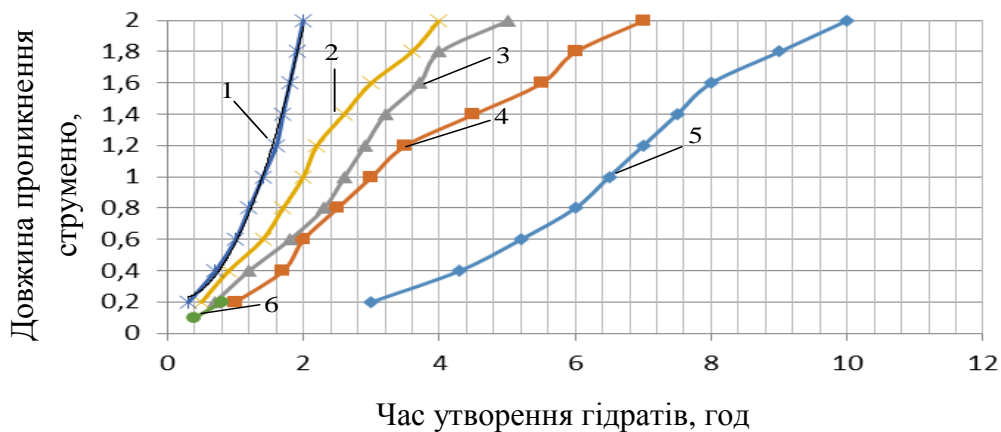


Рисунок 10 – Залежність величини проникнення струменя CO_2 в метановий гідрат при постійній температурі та змінному тиску: 1 – 9,6 МПа; 2 – 9,0 МПа; 3 – 8 МПа; 4 – 7 МПа; 5 – 5 МПа; 6 – 10,0 МПа

За результатами проведених досліджень розроблено дві технологічні схеми з використанням газогідратних технологій. Перша передбачає утилізацію метану дегазацій-них свердловин вугільних шахт, що реалізується за допомогою каптування метану на поверхні, переведення його в твердий газогідратний стан при температурі $t = +7 \dots +9$ °С, тиску $P = 5$ МПа та концентрації метану від 85 до 98%. Друга технологічна схема базується на попередні дослідження і вирішує зворотню задачу – видобування метану з газових гідратів за допомогою закачування CO_2 в метановий гідрат. Впровадження даної схеми дозволяє розширити область застосування газогідратних технологій для видобування метану та секвестрації вуглекислого газу в морське дно. Це призводить до покращення екологічної ситуації в світі та формування більш стабільного гідрату CO_2 в морському дні.

Проведені дослідження дали можливість розробити рекомендації щодо способу утилізації метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій та транспортування готового продукту в твердому стані при атмосферному тиску до споживачів, використовуючи ефект самоконсервації газового гідрату.

ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, в якій на основі встановлених закономірностей зміни часу формування метанового газового гідрату від концентрації метану, кількості поверхнево-активної речовини і солей, що додаються до газогідратної системи з урахуванням термобаричних умов вирішена актуальна нова науково-практична задача з обґрунтування параметрів способу утилізації метану дегазаційних свердловин вугільних шахт. Це є важливим науково-практичним результатом для розвитку енергетичного сектору України.

Основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи полягають в наступному:

1. Виконано аналіз сучасного стану газогідратних технологій та можливість їх використання при розробці способів утилізації метану дегазаційних свердловин вугільних шахт при концентрації метану від 85 до 98%, а також можливого використання газогідратних технологій для свердловинного видобування метану з газових гідратів за допомогою витіснення метану вуглекислим газом.

2. Запропонована методика дослідження процесу фазових переходів при утворенні метаногідрату при різних термобаричних умовах, що дозволяє визначити особливості впливу зміни параметрів гідратоутворення на швидкість цього процесу.

3. Встановлена логарифмічна залежність швидкості формування газового гідрату з метану дегазаційних свердловин від концентрації поверхнево-активної речовини, що описується емпіричним рівнянням $t = 1,128 \ln(n) + 6,3533$ – при додаванні поверхнево-активної речовини від 0,3 до 3 мг/л та $t = 2,4498 \ln(n) - 4,7421$ – при додаванні поверхнево-активної речовини від 4 до 8 мг/л, що дає можливість прогнозувати швидкість утворення газових гідратів з метану дегазаційних свердловин в промислових умовах.

4. Встановлена лінійна залежність часу утворення газового гідрату з метану дегазаційних свердловин від кількості солей в шахтній воді, що описується емпіричним рівнянням $t = 1,1786n + 5,7143$ та експоненціальна залежність зміни тиску гідратоутворення від температури при додаванні солей 40 г/л – $P = 28,39e^{0,1144 t}$. Це дає можливість прогнозувати не тільки термобаричні умови гідратоутворення при використанні шахтної води, але й потрібний час на цей процес.

5. Отримано новий емпіричний коефіцієнт стиснення газу при його переході у газогідратний стан $K_{см.г} = K_{см} / V_{зак}$, що враховує ступінь стиснення метану після його введення до реактору під тиском 5 МПа та температурою +9°C.

6. Розроблено технологічну схему утилізації метану дегазаційних свердловин вугільних шахт, що реалізується за допомогою каптування метану на поверхні, переведення його в твердий газогідратний стан при температурі $t = +7...+9^\circ\text{C}$, тиску $P = 5$ МПа та концентрації метану від 85 до 98%. Обґрунтовано послідовність технологічних операцій з переведення метану в твердий стан для досліджуваних ділянок шахти «Красноармійська-Західна»

ШУ «Покровське».

7. Обґрунтовано доцільність застосування запропонованого способу утилізації метану вугільних шахт на основі встановлення строку окупності газогідратної промислової установки враховуючи середній дебіт однієї дегазаційної свердловини.

Основні положення і результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Ганушевич К.А. Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів: монографія / під загальною редакцією Г.Г. Півняка, Є.І. Крижанівського, В.О. Онищенко та ін. – Д.: Літограф, 2015. – 220 с.

2. Ганушевич К.А. К вопросу скважинной подземной разработки газовых гидратов / В.И. Бондаренко, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Науковий вісник НГУ. – 2011. – №1 (121). – С. 60 – 66.

3. Ганушевич К.А. Утилизация шахтного метана и его транспортирование в газогидратном состоянии / К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Розробка родовищ: щорічний наук.-техн. зб. – Д.: ЛізуновПрес, 2014. – С. 299 – 307.

4. Ганушевич К.А. Освоение газогидратных технологий – путь к получению дополнительного энергоресурса в Украине / Э.А. Максимова, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць ІГТМ НАН України. – 2013. – № 110. – С. 106 – 114.

5. Ганушевич К.А. Утилізація шахтного метану дегазаційних свердловин та його транспортування у твердому стані / М.П. Овчинніков, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць ІГТМ НАН України. – 2014. – № 115. – С. 131 – 140.

6. Ganushevych K. Methodology of gas hydrates formation from gaseous mixtures of various compositions / M. Ovchynnikov, K. Ganushevych, K. Sai // Mining of mineral deposits. – The Netherlands: CRC Press/Balkema, 2013. – P. 203–205.

7. Ganushevych K.A. Creation of gas hydrates from mine methane/ K. Ganushevych, K. Sai, A. Korotkova // Progressive technologies of coal, coalbed methane, and ores mining. – The Netherlands: CRC Press/Balkema, 2014. – P. 505–510.

8. Ganushevych K.A. Development of gas hydrates in the Black sea / V.I. Bondarenko, K.A. Ganushevych, K.S. Sai // New geoinformational and technical systems in Mining. – The Netherlands: CRC Press/Balkema. – P. 55 – 59.

9. Пат. 105382 Україна, МПК E21C45/04. Спосіб добування газу метану з морських газогідратних родовищ. / К.А. Ганушевич, В.І. Бондаренко, М.П. Овчинніков, О.Ю. Светкіна, К.С. Сай; заявник та патентовласник Національний гірничий університет. – №a201112389; заявл. 21.10.11; опубл. 12.05.14, Бюл. №9.

10. Ганушевич К.А. Термодинамические особенности газовых гидратов / К.А. Ганушевич, Е.С. Сай // Школа подземной разработки: материалы V междунар. научн.-практ. конф. – Д.: ЛізуновПрес, 2011. – С. 190 – 195.

11. Ganushevych K.A. World experience and importance of gas hydrates research as an alternative future source of energy / V.I. Bondarenko, M.P. Ovchynnikov, K.A. Ganushevych [etc.] // Materials of the XXII World Mining Congress. – Istanbul, 2011. – P. 101 – 111.

12. Ganushevych K.A. Scientific bases of methods and technologies of gas hydrates deposits underground mining / V.I. Bondarenko, M.O. Illiashov, K.A. Ganushevych [etc.] // Materials of the XXIII World Mining Congress. – Montreal, 2013. – P. 234 – 241.

13. Ganushevych K.A. Substantiation of technological parameters of methane extraction from the Black Sea gas hydrates / V.I. Bondarenko, K.A. Ganushevych, K.S. Sai // Materiały konferencyjne Szkoła Eksploatacyj Podziemnej: Techniki i technologie w podziemnej eksploatacji ztoz. – Krakow: Wydawnictwo IGSMiE PAN, 2012. – P. 297 – 302.

14. Ganushevych K.A. Gas hydrate deposits of the Black Sea's trough: currency and features of development / V.I. Bondarenko, E.O. Maksymova, K.A. Ganushevych [etc.] // Materiały konferencyjne XXII Szkoła eksploatacji podziemnej. – Krakow: Instytut Gospo-darki Surowcami Mine-ralnymi i Energia, Akademia Górniczo-Hutnic-za, 2013. – P. 66 – 69.

15. Ganushevych K.A. Importance of world experience and research of gas hydrates as an energy carrier / V.I. Bondarenko K.A. Ganushevych // International Ukrainian-German colloquium in the name of M.M. Protodyakonov dedicated to modern geomechanics, 2011 – P. 10 – 13.

16. Ganushevych K.A. World experience and research of gas hydrates as an energy carrier. / V.I. Bondarenko K.A. Ganushevych // International Research and Educational Center “Geotechnical systems stability. Processes, phenomena, risks, 2011.

Особистий внесок здобувача в роботах, опублікованих у співавторстві: полягає в наступному: [4, 6, 16] – аналіз літературних джерел, опрацювання та систематизація даних з визначення пріоритетних напрямів досліджень; [3, 5, 7, 8] – участь у проведенні досліджень та узагальненні отриманих результатів експериментальних досліджень; [11, 12] – аналіз властивостей природних та штучних газових гідратів; [15] – аналіз геологічних умов залягання природних газових гідратів; [2, 8, 9, 10, 13, 14] – аналіз технологічних параметрів видобування метану з газових гідратів; [1] – написання четвертого розділу монографії. Зміст дисертації та автореферату автором викладено самостійно.

АНОТАЦІЯ

Ганушевич К.А. Обґрунтування технологічних параметрів отримання газогідратів з метану вугільних шахт. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.15.02 – підземна розробка родовищ корисних копалин. Державний ВНЗ «Національний гірничий університет» МОН України, Дніпропетровськ, 2015.

У дисертаційній роботі вирішена актуальна нова задача з обґрунтування параметрів способу утилізації метану вугільних шахт за допомогою газогідратних технологій та зворотня задача видобування метану газових гідратів за допомогою закачування вуглекислого газу. На основі аналітичних та експериментальних

досліджень встановлені закономірності утворення газових гідратів в залежності від кількості поверхнево-активної речовини, що додається та умови процесу взаємної заміни двох газів в природньому гідраті в залежності від тиску закачування CO_2 .

Встановлено, що швидкість утворення газових гідратів з метану вугільних шахт має логарифмічну залежність від кількості поверхнево-активної речовини, що додається в воду, а також лінійну залежність від кількості солей в воді.

Обґрунтовано технологічні параметри утворення газових гідратів з метану вугільних шахт на основі визначення кінетики процесу в залежності від складу газової суміші, мінералізації води та концентрації поверхнево-активної речовини, що використовується.

Встановлено, що довжина проникнення струменю вуглекислого газу в метановий гідрат при заміні CH_4 на CO_2 має експоненціальну залежність від часу протікання процесу при оптимальному тиску закачування CO_2 .

Описано механізм фазових переходів при заміні CH_4 на CO_2 в попередньо створеному метановому гідраті, що проходить в чотири стадії і реалізується на 80%.

Розроблені рекомендації щодо отримання газових гідратів з метану дегазаційних свердловин, використовуючи оптимальні параметри утворення метаногідрату в умовах шахти «Красноармійська-Західна №1», ШУ «Покровське».

Ключові слова: газові гідрати, технологія видобування, утилізація метану вугільних шахт, фазові переходи, вуглекислий газ, поверхнево-активна речовина.

АННОТАЦІЯ

Ганушевич К.А. Обоснование параметров получения газогидратов из метана угольных шахт. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.15.02 – подземная разработка месторождений полезных ископаемых. Государственное ВУЗ «Национальный горный университет» МОН Украины, Днепропетровск, 2015.

В диссертационной работе решена актуальная новая задача по обоснованию параметров способа утилизации метана угольных шахт с помощью газогидратных технологий и обратная задача добычи метана из морских газовых гидратов с помощью закачки углекислого газа. На основании аналитических и экспериментальных исследований установлены закономерности создания газовых гидратов в зависимости от количества добавляемого поверхностно-активного вещества и условия процесса взаимной замены двух газов в природном газовом гидрате в зависимости от давления закачки CO_2 .

Определено, что скорость образования газовых гидратов из метана угольных шахт имеет логарифмическую зависимость от количества добавляемого в воду поверхностно-активного вещества и линейную зависимость от количества солей в используемой воде.

Обоснованы технологические параметры создания газовых гидратов из метана угольных шахт на основании определения кинетики процесса в зависимости от состава газовой смеси, минерализации воды и концентрации используемого поверхностно-активного вещества.

Представлена схема взаимодействия используемого поверхностно-активного вещества с молекулами газа, которая обосновывает ускорение процесса гидратообразования в несколько раз.

Определено, что длина проникновения струи углекислого газа в метановый гидрат при замене CH_4 на CO_2 имеет экспоненциальную зависимость от времени протекания процесса. Причем существует оптимальное значение давления закачки, которое на 20% выше пластового давления и при котором процесс замены реализуется за 0,3 часа.

Описан механизм фазовых переходов при замене CH_4 на CO_2 в предварительно созданном гидрате. Определено, что процесс замены проходит в четыре этапа и реализуется на 80%.

Разработаны рекомендации по получению газовых гидратов из метана дегазационных скважин, используя оптимальные параметры создания гидратов в условиях шахты «Красноармейская-Западная №1», шахтоуправления «Покровское».

Экономическая оценка, приведенная на основе расчета экономической эффективности способа утилизации метана подтверждает целесообразность перевода метана дегазационных скважин в твердое состояние и его транспортирование к потребителям и технологии разработки газогидратной залежи центральной части Черного моря.

Ключевые слова: газовые гидраты, технология добычи, утилизация метана угольных шахт, фазовые переходы, углекислый газ, поверхностно-активное вещество.

ABSTRACT

Ganushevych K.A. Substantiation of technological parameters of creating gas hydrates from coalbed methane. – Manuscript.

Candidate of technical sciences thesis on specialty 05.15.02 – “Underground mining of mineral deposits.” – SHEI “National Mining University”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipropetrovsk, 2015.

An actual problem with substantiation of coalbed methane utilization technology parameters is solved with help of gas hydrate technologies implementation and a reverse task of methane recovery from gas hydrates with carbon dioxide injection in the hydrate. Based on analytical and experimental studies the laws of gas hydrates formation depending on added amount of surfactants are established together with laws of two gases swap in natural hydrate depending on CO_2 injection pressure.

It is established that gas hydrate formation rate from coalbed methane has a logarithmic dependence from the amount of the surfactant being added and also linear dependence from the amount of salts in the water.

Technological parameters of gas hydrates creation from coalbed methane are substantiated based on determination of the process kinetics depending on the gaseous mixture content, mineralization of water and concentration of the surfactant being used. Based on the studies, the optimal amount of the surfactant in terms of the fastest hydrate creation was defined.

It is established that the penetration length of carbon dioxide jet into the methane hydrate during CH_4 and CO_2 swapping has an exponential dependence from the duration of the process at optimal value of the CO_2 injection pressure.

The phase transitions mechanism is described during $CH_4 - CO_2$ swap in the preliminary created methane hydrate that takes place in four stages and is realized for 80%.

The recommendations as to receive of gas hydrates from degassing wells methane are developed using optimal parameters of methohydrate formation under the conditions of “Krasnoarmiyska-Zahidna №1, mine management “Pokrovske”.

The economic evaluation conducted based on the utilization technology efficiency calculation confirms the expediency of methane conversion into solid state and its transportation to customers.

The economic assessment of methane extraction from natural gas hydrates is conducted based on the economic efficiency of the carbon dioxide injection technology into the methane hydrate on the example of the central part of the Black Sea's gas hydrate deposit.

Key words: gas hydrates, extraction technology, coalbed methane utilization, phase transitions, carbon dioxide, surfactant.

ГАНУШЕВИЧ Костянтин Анатолійович

**ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ОТРИМАННЯ ГАЗОГІДРАТІВ З МЕТАНУ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ**

(Автореферат)

Підп. до друку 19.08.2015. Формат 60x90/16.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 0,9.
Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 120 пр. Зам. №

Державний вищий навчальний заклад
«Національний гірничий університет»
49005, м. Дніпропетровськ, просп. К. Маркса, 19