

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

ГАНУШЕВИЧ КОНСТАНТИН АНАТОЛЬЕВИЧ

УДК 622.324

**ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ ИЗ МЕТАНА
УГОЛЬНЫХ ШАХТ**

Специальность 05.15.02 – Подземная разработка месторождений
полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
В.И. Бондаренко

Днепропетровск – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| Раздел 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ | |
| ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА | 10 |
| 1.1. Влияние газа метана на добычу угля в шахтах | 10 |
| 1.2. Возможность кооптирование газа метана при дегазации угольных пластов для получения газогидратных соединений | 13 |
| 1.3. Особенности строения природных газовых гидратов | 15 |
| 1.4. Условия образования газовых гидратов в земной коре | 21 |
| 1.5. Основные свойства газовых гидратов | 30 |
| 1.6. Оценка запасов газовых гидратов в недрах Земли | 35 |
| Выводы | 44 |
| Раздел 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ | |
| ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА | 46 |
| 2.1. Методика проведения исследований получения газовых гидратов из шахтного газа метана | 46 |
| 2.2. Принципиальная схема лабораторной установки | 48 |
| 2.3. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на скорость образования газовых гидратов из метана угольных шахт | 54 |
| 2.4. Обоснование возможности использования шахтной воды для интенсификации процесса гидратообразования | 62 |
| 2.5. Обоснование технологических параметров гидратообразования из метана дегазационных скважин угольных шахт | 68 |
| Выводы | 73 |
| Раздел 3. ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ | |
| ЗАМЕНЫ МЕТАНА НА УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В | |
| ГАЗОГИДРАТНОМ ОБРАЗОВАНИИ | 74 |
| 3.1. Исследования процесса образования искусственного метанового гидрата | 74 |

| | | |
|--|---|-----|
| 3.2. | Макрофизическая модель фазовых переходов при замене газов в предварительно созданном гидрате | 78 |
| 3.3. | Анализ переходных процессов при замещении двух газов в системе «метаногазогидрат – газ метан». Результаты аналитических и лабораторных исследований | 81 |
| 3.4. | Обоснование транспортирования газовых гидратов, используя эффект самоконсервации | 85 |
| | Выводы | 88 |
| Раздел 4. ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ МЕТАНА ИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ | | |
| | | 90 |
| 4.1. | Разработка технологической схемы по созданию газовых гидратов в промышленных условиях из метана дегазационных скважин | 90 |
| 4.2. | Добыча метана с помощью закачки теплоносителя и искусственного понижения давления в газогидратной залежи | 95 |
| 4.3. | Метод добычи газа метана путем ввода ингибиторов | 103 |
| 4.4. | Обоснование применения технологии добычи природного газа из газовых гидратов с помощью закачки углекислого газа в газогидратное образование | 106 |
| 4.5. | Экономическая оценка внедрения технологии скважинной добычи ... | 125 |
| 4.5.1 | Экономическая оценка внедрения технологии утилизации метана угольных шахт с помощью газогидратных технологий на примере шахты «Красноармейская-Западная №1» ШУ «Покровское» | 125 |
| 4.5.2 | Экономическая оценка внедрения технологии скважинной добычи метана из природных газовых гидратов | 128 |
| | Выводы | 131 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | | 133 |
| ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ | | 135 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С каждым годом в мире все более отчетливо наблюдается тенденция к увеличению потребления топливно-энергетических ресурсов. Многие страны, имея незначительные запасы классических видов энергоносителей, полностью зависимы от мирового рынка энергетического сырья. Для Украины этот вопрос особенно актуален, так как цена на природный газ, поставляемый из-за границы, растет с каждым годом, что негативно сказывается на экономике нашей страны.

В связи с этим, в данное время существенно растет интерес к нетрадиционным способам добычи разнообразных источников энергии.

Одним из таких актуальных направлений научно-практических исследований является утилизация метан угольных шахт с помощью газогидратных технологий и транспортирование этого газа в твердом состоянии к потребителям. Метан, который выделяется в горные выработки, сдерживает добычу угля, повышает его себестоимость, ухудшает безопасность работы шахтеров, а выделение метана на поверхность приводит к негативным экологическим последствиям, учитывая, что газ CH_4 является мощным парниковым газом.

Украина занимает восьмое место в мире по запасам угольного метана, что составляет 8 трлн m^3 и четвертое место в мире по количеству выбросов этого газа в атмосферу. Поэтому, на данный момент в Украине существует критическая проблема утилизация шахтного метана дегазационных скважин и вентиляционных струй, решение которой, при правильном подходе, может сэкономить огромные средства на покупку природного газа.

В связи с вышесказанным, вопрос по поводу повышения безопасности ведения горных работ с помощью утилизации метана угольных шахт на основании использования газогидратных технологий, которые позволяют реализовать комплексное освоение угольных месторождений и повысить экологическую чистоту горного предприятия, является актуальным научным вопросом и имеет важное народнохозяйственное значение.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертационная работа выполнена на кафедре подземной разработки месторождений Государственного ВУЗ «НГУ» и связана с выполнением двух научных тематик – государственной комплексной и хоздоговорной. Государственная тематика – «Разработка методов и технологий добычи газа из природных газогидратов и создание искусственных газогидратов для оптимизации производственных процессов» № ГП-467 выполняется тремя университетами: Полтавским национальным техническим университетом им. Ю. Кондратюка, Ивано-Франковским национальным техническим университетом нефти и газа и Национальным горным университетом. Хоздоговорная тематика – «Получение искусственных газовых гидратов из метановоздушной смеси дегазационных скважин» № АД-404/27577 по заказу ПрАО «Донецксталь – металлургический завод».

Целью работы является обоснование параметров получения газовых гидратов из метана дегазационных скважин угольных шахт и метана из природных газовых гидратов путем установления закономерностей формирования переходных процессов составляющих смеси во времени и внешнем давлении.

Для достижения данной цели в работе были **поставлены и решены следующие задачи:**

– проведение анализа современного состояния и тенденций развития технологий добычи метана из газовых гидратов и создание искусственных газогидратов метана на основании теоретических и экспериментальных исследований;

– определение параметров и условий формирования газовых гидратов и метана дегазационных скважин в зависимости от состава газа, воды и концентрации используемого поверхностно-активного вещества;

– проведение лабораторных исследований по изучению структуры и строения метанового гидрата и закономерностей фазовых переходов CH_4 -гидрат \rightarrow газ $CH_4 \rightarrow CO_2$ -гидрат;

– аналитические исследования процесса замещения метана на углекислый газ в метановом гидрате, что позволяет определить объем метана, который вы-

тесняется на поверхность и глубину проникновения струи CO_2 в метановый гидрат;

– определение экономической целесообразности технологии утилизации метана угольных шахт и его транспортирование наземным способом, а также проведение расчетов экономической целесообразности добычи метана из газовых гидратов.

Объектом исследования является процесс создания газовых гидратов из метана дегазационных скважин угольных шахт и замены метана на углекислый газ в метановом гидрате

Предметом исследования являются закономерности влияния добавок к метану угольных шахт при создании метановых газогидратов.

Идея работы заключается в использовании закономерностей формирования переходных процессов составляющих смеси во времени и внешнем давлении при создании газовых гидратов из метана угольных шахт для обоснования рациональных параметров их транспортирования.

Методы исследования. Для решения поставленных задач в работе использовался комплексный подход, который включал анализ литературных и патентных источников, фундаментальные законы физической и молекулярной химии, основные законы термодинамики, аналитические расчеты, лабораторные исследования.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Время создания газовых гидратов из метана угольных шахт изменяется по логарифмической зависимости от количества, добавляемого в воду поверхностно-активного вещества ($V_{нар}$), с точкой оптимума 3 мг/л воды при постоянном давлении (P) та температуре (T), что позволяет прогнозировать время формирования и термобарические условия создания газовых гидратов в промышленных условиях на угольных шахтах.

2. Время (t_{omp}) замены CH_4 на CO_2 в метаногидратной залежи изменяется от давления подачи углекислого газа P_{CO_2} при его оптимальном значении P_{opt} ,

что превышает существующее в метано гидрате на 20%. Это позволяет корректировать давление подачи углекислого газа для достижения оптимального режима замены двух газов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые установлено, что скорость формирования газовых гидратов из метана дегазационных скважин изменяется от концентрации поверхностно-активного вещества по логарифмической зависимости;

2. Определено, что скорость формирования газовых гидратов из метана дегазационных скважин изменяется от количества солей добавляемых в воду по экспоненциальной зависимости.

3. Установлена зависимость между давлением закачивания CO_2 в метановый гидрат и скоростью замены двух газов, который описывается экспоненциальным законом;

4. Определен эмпирический коэффициент сжатия газа при его переходе в газогидратное состояние.

Научное значение диссертации состоит в установлении закономерностей процесса образования газовых гидратов из метана дегазационных скважин, кинетика которого зависит от состава газовой смеси, минерализации применяемой воды и концентрации применяемого ПАВ, что позволило определить оптимальное время создания газовых гидратов и рациональные параметры их образования, а также замены метана на углекислый газ в метановом гидрате.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается выполнением апробированных методов аналитических и экспериментальных исследований, достаточным их количеством и высоким уровнем соответствия результатов, аналитических расчетов, законами термодинамики, химии и физики. Соответствие результатов экспериментальных исследований обеспечивается использованием специального оборудования.

Практическое значение полученных результатов:

– разработана лабораторная установка, которая позволяет создавать газовые гидраты при разнообразных термобарических параметрах и концентрациях

газов, и усовершенствовать технологию их получения;

– разработаны рекомендации получения газовых гидратов из метана дегазационных скважин, используя оптимальные параметры для угольных шахт Западного Донбасса;

– предложены технологические решения по утилизации метана угольных шахт с помощью газогидратных технологий с последующим транспортированием газа в твердом состоянии к потребителям;

– предложены технологические решения по добыче метана из газовых гидратов с помощью закачивания углекислого газа в забой метанового гидрата;

– предложен алгоритм расчёта экономической эффективности для определения целесообразности утилизации метана угольных шахт с использованием газогидратных технологий и разработки газогидратной залежи с помощью замены двух газов.

Личный вклад соискателя заключается в формулировании цели, задач исследования и научных положений, обработке, обобщении и анализе полученных результатов; обосновании параметров технологии создания газовых гидратов из метана дегазационных скважин с последующим их транспортированием наземным способом и параметров замены двух газов в метановом гидрате.

Апробация результатов. Материалы диссертационной работы докладывались и обговаривались на всеукраинских и международных научно-практических конференциях, форумах и семинарах «Школа подземной разработки (Ялта, 2010 – 2014); XXII Всемирный горный конгресс (г. Стамбул, Турция, 2011); Szkoła Eksplotacji Podziemnej (Krakow, Poland, 2011, 2012); международная научно-практическая конференция «Геотехнологии им. М.М. Протодьяконова»; XXIII Всемирный горный конгресс (Монреаль, Канада, 2013).

Публикации. Основные положения и научные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных работах, в том числе в коллективной монографии, 5 статьях в специализированных научных изданиях, 4 статьях в международных сборниках, 6 статьях в научно-технических сборниках международных конференций и в патенте на изобретение.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, выводов и перечня используемых источников из 113 наименований на 10 страницах; содержит 144 страницы машинописного текста, в том числе 38 рисунков, 19 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА

1.1. Влияние газа метана на добычу угля в шахтах

Современное состояние подземной разработки угольных месторождений характеризуется увеличением глубины разработки и ухудшением природных и горно-геологических условий ведения горных работ, в частности, увеличением газообильности горных выработок вследствие роста природной газоносности пластов и вмещающих пород. Метан, выделяющийся в горные выработки, снижает темпы добычи угля, повышает его себестоимость на рынке, понижает уровень безопасности подземных работ. Выделение метана на поверхность приводит к загрязнению окружающей среды, беря во внимание, что газ CH_4 является мощным парниковым газом в 21 раз мощнее газа CO_2 [1].

При добыче угля одним из важнейших вопросов обеспечения безопасности работ является удаление метана из угольных пластов. На сегодняшний день наиболее распространенным способом утилизации метана угольных шахт является его сжигание в факеле. Современный же подход должен предполагать использование попутного газа в энергетических установках для производства электрической и тепловой энергии, что позволяет значительно снизить выбросы парниковых газов в атмосферу.

Предотвращение опасных скоплений метана в выработках с высокой концентрацией метана осуществляется путем искусственной дегазации источников выделения метана, т.е. изолированного от горных выработок вывода на поверхность высококонцентрированных метановоздушных смесей. При этом, метан при разработке угольных месторождений извлекается на поверхность, как с вентиляционной струей, так и различными способами дегазации, при этом, утилизируется лишь его несущественные объемы [2].

В зависимости от способа дегазации угольных шахт, а также времени ее осуществления (заблаговременно до начала горных работ, в процессе их ведения или из выработанного пространства) концентрация метана в извлекаемой газовой смеси изменяется в широком диапазоне от единиц до десятков процентов при резком колебании дебитов

Таким образом, разработка угольных месторождений в современных условиях должна осуществляться комплексно, т.е. с добычей попутно выделяющегося метана, учитывая требования к защите окружающей среды. При этом метан угольных месторождений выделяется на поверхность, как вентиляционной струей, так и через пробуренные дегазационные скважины, служащие для повышения безопасности ведения горных операций в угольных шахтах [3].

Известным фактом является то, что при подземной добыче угля предприятие вынуждено применять всевозможные технические меры по борьбе с метаном, который выделяется попутно с извлечением угля [4 – 6]. Кроме этого, при достижении концентрации метана диапазона от 5 до 15% должны быть приняты соответствующие меры по избежанию достижения данного диапазона.

С развитием горных работ и с интенсификацией процессов добычи угля применение только одной системы вентиляции стало недостаточным условием для обеспечения безопасности ведения горных работ.

Использование заблаговременной дегазации с помощью бурения дегазационных скважин снижает нагрузку на системы вентиляции и повышает объемы добычи угля. При неэффективных способах вентиляции требуется приостанавливать добычу угля каждый раз, когда концентрация метана приближается к взрывоопасному уровню [7].

В настоящее время все больше развитых угольных компаний мира каптируют и используют угольный метан для различных промышленных применений, для производства электроэнергии, тепла, заправки автомобилей.

Очевидно, что, в том случае, когда концентрация каптируемого метана близка к 100%, его промышленное применение является наиболее привлекательным способом утилизации.

На данный момент Украина занимает восьмое место в мире по запасам угольного метана, что составляет 8 трлн м³ и четвертое место в мире по количеству выбросов этого газа в атмосферу [8, 9] (табл. 1.1, рис. 1.1).

Таблица 1.1

Оценка геологических ресурсов метана угольных пластов
в различных странах мира

| Страна | Запасы метана, трлн м ³ |
|----------------|------------------------------------|
| США | 60 |
| Россия | 38 |
| Китай | 28 |
| Австралия | 22 |
| Индия | 18 |
| Германия | 16 |
| ЮАР | 13 |
| Украина | 8 |
| Казахстан | 8 |
| Польша | 3 |
| Другие | 26 |
| Всего в мире | 240 |

Из всего высвобождаемого на шахтах метана приблизительно 15% собирается системами дегазации, что составляет приблизительно **2060 млн м³** и только около 7% утилизируется. Поэтому на данный момент в Украине существует критическая проблема утилизации шахтного метана дегазационных скважин и вентиляционных струй, решение которой, при правильном подходе, может сэкономить огромные средства на покупку природного газа.

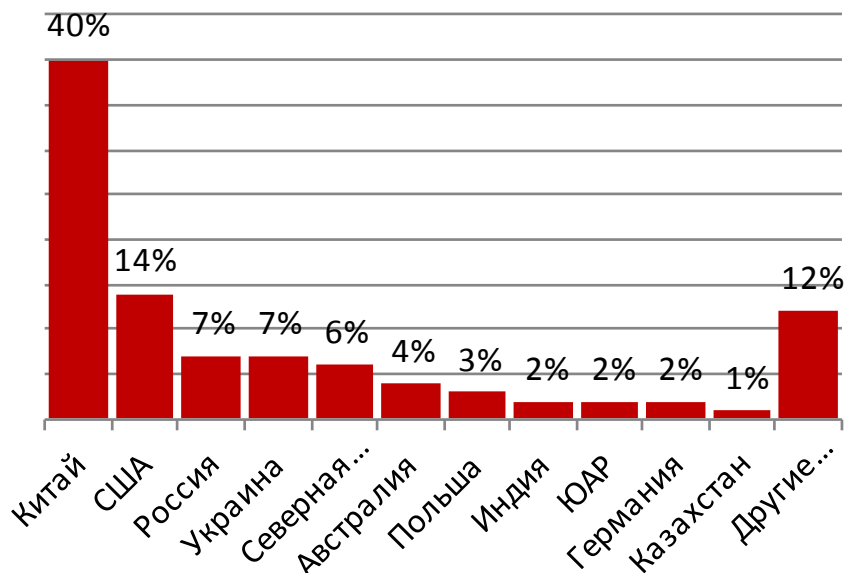


Рис. 1.1. Структура глобальных выбросов шахтного метана по странам

1.2. Возможность каптирования метана при дегазации угольных пластов и необходимость его перевода в газогидратное состояние

В составе газа, извлекаемого из дегазационных скважин (подземных или скважин пробуренных с поверхности), содержание метана колеблется от 70 до 98%. Дебиты газа также изменяются в широком диапазоне. Вследствие таких больших колебаний затруднено его широкое использование. В связи с этим встает задача найти такой способ утилизации шахтного газа, для которого концентрация различных газов в смеси не являлась бы жестким условием. Таким способом, по мнению автора, является перевод метана угольных шахт в твердое гидратное состояние. Используя газогидратные технологии можно переводить в гидрат различные газы, в том числе и их смеси, при этом будут меняться только равновесные условия гидратообразования, т.е. речь идет о термобарических параметрах.

При использовании в качестве газа-гидратообразователя шахтного метана, представляется возможным осуществить утилизацию шахтного газа с получением в качестве готового продукта чистого метана. Это позволит осуще-

ствить комплексную добычу угля и существенно снизить вредное воздействие, оказываемое горным предприятием на окружающую среду.

Установленным фактом является то, что гидраты образуются и стабильно существуют в широком диапазоне температур – от абсолютного нуля до 350 К и давлений от 2 до 300 МПа, но при этом каждый отдельный газ характеризуется строго определенными параметрами давлений и температур стабильного существования гидрата [1, 3, 10 – 13]. Процесс образования гидрата определяется составом газа, состоянием воды и ее минерализацией, внешним давлением и температурой.

При этом основными факторами, определяющими условия образования и стабильного существования газогидратов, следует считать состав газов, их влажностное содержание, фазовое состояние, состав воды, температуру и давление. Состав газа определяет основное условие гидратообразования – чем выше молекулярная масса индивидуального газа или смеси газов, тем ниже требуется давление для образования гидрата при одной и той же температур [1, 3].

Способностью образовывать гидраты обладают все гидрофобные газы и легколетучие органические жидкости, такие как Ar , N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , изо- C_4H_{10} , Cl_2 , CS_2 , а также некоторые гидрофильные соединения (CO_2 , SO_2 , окись этилена, ацетон), взаимодействие которых с водой достаточно слабое и не может препятствовать клатратообразованию [14 – 16].

Таким образом, природные газы, состоящие из смесей отдельных компонентов, образуют смешанные газовые гидраты. При этом одновременно образуются кристаллы, характерные как для метана, так и других газов, входящих в состав смеси. Т.е. для условий газовых смесей дегазационных скважин следует применять понятие смешанных газовых гидратов, в которых концентрация метана является самой высокой. При этом при концентрациях CH_4 в газовых смесях дегазационных скважин значительно превышающих концентрации других газов, данную газовую смесь предлагается называть метановой.

В связи с вышесказанным, проблема повышения безопасности горных

работ на базе эффективной дегазации, осуществляющейся посредством утилизации шахтного метана на основе применения газогидратных технологий, позволяющих осуществить комплексное освоение угольных месторождений и повысить экологическую чистоту горного предприятия, являются актуальными и имеют важное народнохозяйственное значение [17].

Иходя из того, что газовые гидраты могут создаваться из разнообразных газов различной концентрации, а главное, с различным содержанием метана в извлекаемых смесях, технология утилизации угольного метана с помощью газогидратных технологий является более универсальной по сравнению со стандартными способами утилизации газа, существующими в настоящее время, и которые зависят от дебитов дегазационных скважин и содержания метана в газовых смесях.

Извлекаемый из дегазационных скважин метан разной концентрации может быть использован в следующих целях:

- шахтные котельни (при концентрации метана от 30%);
- передвижные парогенераторные установки (при концентрации метана от 9,5%);
- сжигание в газотурбинных установках (при концентрации метана на входе в установку от 1,6%);
- производство моторного топлива (при концентрации метана от 95%).

Самым перспективным и безопасным, по мнению автора, способом утилизации угольного метана является его перевод в твердое газогидратное состояние при широких концентрациях метана в газовой смеси.

1.3. Особенности строения природных газовых гидратов

Газовые гидраты – представляют собой скопления газа (чаще метана) в особом, связанном на молекулярном уровне с водой, состоянии (молекула воды присутствует в виде отдельной структурной единицы). В процессе формирования этих соединений при низких температурах в условиях повышенного давле-

ния молекулы метана преобразуются в кристаллы гидратов с образованием твердого вещества, по консистенции похожего на рыхлый лед, но в отличие от него, гидраты могут существовать и при положительных температурах. Газовые гидраты являются нестехиометрическими соединениями, в которых молекулы воды образуют решетки из водородных связей, в которых заключаются молекулы газа. Поэтому эти соединения называются клатратами.

Причину образования гидратов американский профессор, автор монографии о свойствах газовых гидратах, Джон Кэрролл объясняет так: «способность воды образовывать гидраты объясняется наличием в ней водородных связей. Водородная связь заставляет молекулы воды выстраиваться в геометрически правильные структуры. В присутствии молекул некоторых веществ эта упорядоченная структура стабилизируется и образуется смесь, выделяемая в виде твёрдого осадка. Молекулы воды в таких соединениях называются «хозяевами», а молекулы других веществ, стабилизирующие кристаллическую решётку – «гостями» (гидратообразователями) [1, 3, 10, 11, 13].

Строение газового гидрата напоминает «упаковку» из многоугольных клеток (рис. 1.2).

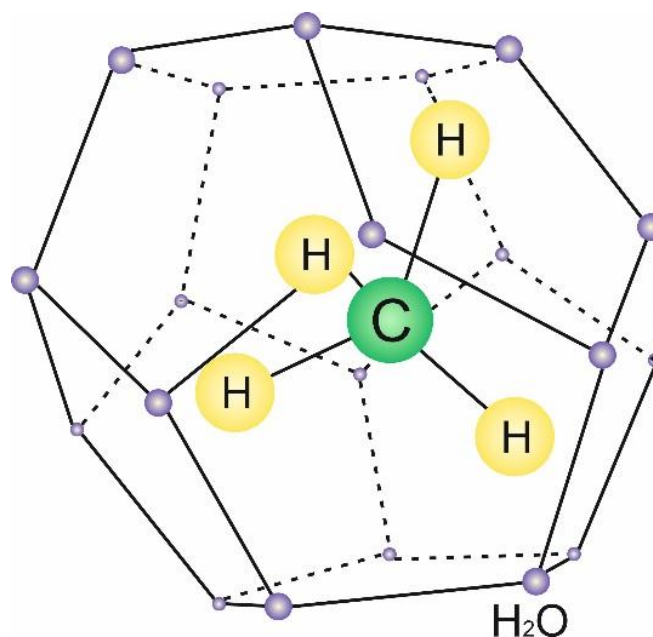


Рис. 1.2. Строение газового гидрата метана

Считается, что стабилизация кристаллической решётки в присутствии молекул-гостей обусловлена ван-дер-ваальсовыми силами, которые возникают из-за межмолекулярного притяжения, не связанного с электростатическим притяжением. Ещё одна интересная особенность газовых гидратов заключается в отсутствии химических связей между молекулами-гостями и хозяевами. Молекулы-гости могут свободно вращаться внутри решёток, образованных молекулами-хозяевами.

Следовательно, связь между «хозяевами» и «гостями» главным образом физическая, и такая связь образуется из-за слабого притяжения между молекулами [3]. Таким образом, данные соединения лучше всего описать как твёрдые растворы.

Стабилизация водных клатратных каркасов обеспечивается за счет взаимодействий «гость – хозяин». Полости в водных клатратных каркасах могут быть заполнены молекулами газов полностью или частично, которые при нормальных температурах и давлениях существуют в газообразном состоянии и способны входить в водную решетку гидрата, причем степень его заполнения определяется особенностями взаимодействия вмещающих (гостевых) молекул с молекулами воды, а также термодинамическими условиями [18]. Исследования при высоких давлениях показали возможность включения в полость двух и более молекул газа при очень высоких давлениях [19].

Угол между водородными связями должен быть близок к $109,5^\circ$ и их длина не должна сильно отличаться от значения $2,8 \text{ \AA}$ (как у обычного льда). Вода благодаря тетраэдрической координации способна строить близкие по энергии структуры и, очевидно, стабилизироваться будет та из них, полости которой наилучшим образом соответствуют размерам молекул-гостей. Однако по этой же причине достаточно и небольших изменений условий равновесия (концентрации, давления, температуры) для того, чтобы один и тот же гость мог стабилизировать разные каркасы. Таким образом, это подтверждает тот факт, что газовые гидраты являются метастабильными соединениями и этому нужно оказывать особое вни-

мание при разработке технологий извлечения гидратов с места их формирования.

В общем виде состав газовых гидратов описывается формулой $M \cdot n \cdot H_2O$, где M – молекула газа-гидратообразователя, n – число молекул воды, приходящихся на одну включённую молекулу газа, причём n – переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

Главными необходимыми условиями для образования гидрата являются наличие газа, воды, определенное давление и температура.

Самым важным и отличительным свойством газовых гидратов является то, что в результате молекулярного уплотнения один кубометр природного метан-гидрата в твердом состоянии содержит от 164 до 200 м³ метана в газовой фазе и 0,87 м³ воды [20].

Состав же газовых гидратов зависит от термобарических условий их образования, а также от компонентного состава гидратообразующего газа и определяется степенями заполнения полостей молекулами газа, гидратным числом n или мольными долями компонентов газа в клатратной фазе [21]. В свою очередь, степень заполнения (количество заполненных клеток) является функцией температуры и давления [10].

Образование газового гидрата происходит тогда, когда не менее 90% пространства в клатрате (решетке) заполнено газом. Гидраты, образованные одним газом, называются простыми. Если гидратообразователь представляет собой смесь молекул разных газов, то образовавшийся гидрат называется смешанным. Известно, что для формирования смешанного гидрата нужны немного другие условия, а в частности, более высокое давление и более низкая температура, чем для формирования простого гидрата газа.

Следует указать, что идеальное число гидратации газового гидрата – 5,75 моль воды на 1 моль газа. Степень заполнения полостей определяется особенностями взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды, а также термодинамическими условиями. Образовывать газовые гидраты могут практически все гидрофобные газы с размерами молекул в промежутке 3,8 – 9,2 Анг-

стрем [11, 13, 21].

Важной особенностью водных клатратных каркасов является то, что они состоят из двух типов полостей: больших и малых, причем для стабильности структуры (при не очень низких температурах) большие полости должны быть заняты практически полностью, в то время как малые могут быть полностью вакантны.

Поскольку в различных гидратных структурах отношение малых полостей к большим варьируется в широких пределах ($2 > Rt > 0$) то коэффициенты упаковки образующихся гидратов для разных структур будут значительно отличаться друг от друга ($0,47 < k < 0,60$).

Следует упомянуть, что различные молекулы «газа-гостя», а именно, в зависимости от их размера, способны образовывать разные структуры при различных термобарических условиях [11].

На сегодняшний день в мире существует около 10 известных структур газовых гидратов, но из них выделяют три самых распространенных. Структуры I и II кристаллизируются в изометрическую систему, в то время, как третья структура (также она называется *H*-структура) кристаллизуется в шестигонную систему

Гидраты первого типа (первой структуры) состоят из 8 клеток – 6 больших и 2 маленьких, которые включают 46 молекул воды и 8 молекул-гостей диаметром до 5,8 Ангстрем. Поэтому можно предположить химическую формулу гидрата первого типа – $8X \cdot 46 H_2O$, где *X* – молекула газа [11]. Газы-формировщики для первого типа гидратов представлены метаном, этаном, углекислым газом и сероводородом, но не пропаном. Следовательно, формирование этой структуры зависит от наличия биогенного газа, который, как правило, находится в осадках морского дна [11 – 13].

Эти газы могут занимать как большие, так и малые клетки, т.к. размер молекул этих газов позволяет им входить в клетки, образованные молекулами воды.

Гидраты второго типа (второй структуры) состоят из 136 молекул воды

и 24 молекул-гостей: 24 клетки – 8 больших и 16 маленьких, т.е. теоретическая формула $24X \cdot 136 \cdot H_2O$. Газы-формировщики второго типа гидратов имеют диаметр 6.9 Ангстрем и представлены азотом, пропаном и изобутаном вдобавок к метану и этану. Это газы размером больше этана и меньше пентана. Обычно такие гидраты образуются в зонах, где газ формируется в осадке термогенным способом [13].

Гидраты третьего типа (третьей структуры), также называется Н структурой, далеко не так широко распространены, как типы I и II. Этот тип всегда является двойным гидратом. Для формирования этого типа требуются большие молекулы с присутствием маленьких молекул газа, таких как метан. Гидраты этого типа состоят из 6 клеток: 1 большая, 3 средних и 2 маленьких. Большие молекулы занимают большие клетки, маленькие молекулы занимают маленькие и средние клетки. Они состоят из 34 молекул воды на одну клетку и могут вмещать даже большие молекулы-гости, чем изобутан. Теоретическая химическая формула гидрата будет иметь вид $X \cdot 5 \cdot Y \cdot 34 H_2O$, где X – большая молекула и Y – маленькая.

Особенность этого типа гидрата – это то, что он требует двух гидратообразователя: маленькую молекулу и большую, в то время как для образования гидратов первой и второй структур требуется один гидратообразователь.

Главные характеристики трех структур газовых гидратов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Сводная таблица характеристик трех структур газовых гидратов

| Характеристика гидратных структур | Структура I полости | | Структура II полости | |
|-----------------------------------|-------------------------|---------|-----------------------|---------|
| | малые | большие | малые | большие |
| Количество полостей | 2 | 6 | 16 | 8 |
| Количество молекул воды | 20 | 24 | 20 | 28 |
| Внутренний диаметр, нм | 0,52 | 0,59 | 0,48 | 0,69 |
| Объем, нм ³ | 16,9 | 21,6 | 16,9 | 25,0 |
| Мольный объем, см ³ | 22,6 | 23,3 | 22,9 | 24,2 |
| Формула идеального состава | M-5,75 H ₂ O | | M-17 H ₂ O | |

1.4. Условия образования газовых гидратов в земной коре

Как уже было отмечено, главными условиями для образования газовых гидратов являются высокое давление, низкая температура, присутствие достаточного количества воды и газа. Газовые гидраты могут образовываться и стабильно существовать в широком интервале давлений и температур: для метана от 2×10^8 до 2×10^3 МПа при температуре от 70 до 350 К [22]. Максимальная температура существования гидрата метана была определена в 47,7 °С при давлении в 5 кБар. При атмосферном давлении для устойчивости гидрата метана нужна температура около –80 °С. Причем только в том случае, если растворенный в воде газ превзойдет определенную стадию насыщения при соответствующем давлении и температурах, происходит образование газовых гидратов.

При этом известный специалист в области исследования свойств газовых гидратов Джон Кэррол доказал экспериментальным путем, что наличие свободной воды не является обязательным условием образования гидратов, но она определенно увеличивает шансы для образования гидратов.

В зависимости от природы образования газовых гидратов, они делятся на природные и техногенные.

Техногенные газовые гидраты были образованы при помощи человеческой деятельности, хотя и не нарочно, образованные в трубопроводах в виде воскоподобного кристаллического материала [1, 10, 11, 18]. Выяснилось, что образованию газовых гидратов способствует сильное охлаждение, турбулентные потоки, частицы твердых веществ в газе, а главным образом – попадание в трубы воды. Человечество впервые познакомилось именно с этим видом гидратов и обнаружило их полезные свойства.

Техногенные газовые гидраты могут образовываться в системах добычи газа: в призабойной зоне скважины, в стволе скважины, в шлейфах и внутри-промысловых коллекторах, в системах промысловой и заводской подготовки газа, а также в магистральных газотранспортных системах. При этом газогидраты образуют так называемые гидратные пробки в газовых трубопроводах,

тем самым уменьшая сечение трубы и неся потенциальную угрозу взрыва. Поэтому проблема предупреждения и ликвидации гидратов является очень актуальной и по сей день. Методы борьбы с техногенными гидратами включают применение ингибиторов, спиртов, гликолей и ПАВ.

Природные газовые гидраты представляют собой метастабильный минерал, образование и разложение которого зависит от давления и температуры, состава газа и воды, и от свойств пористой среды, в которой они образуются. Кристаллогидраты, формирующиеся в пластовых условиях, могут быть диспергированы в поровом пространстве без разрушения пор и с разрушением вмещающих пор, могут быть в виде частиц размером до 5 – 12 см, в виде линз небольшого размера и даже в виде хорошо выдержанных, чисто гидратных пластов большой протяженности, толщиной от нескольких сантиметров до сотен метров (рис. 1.3).

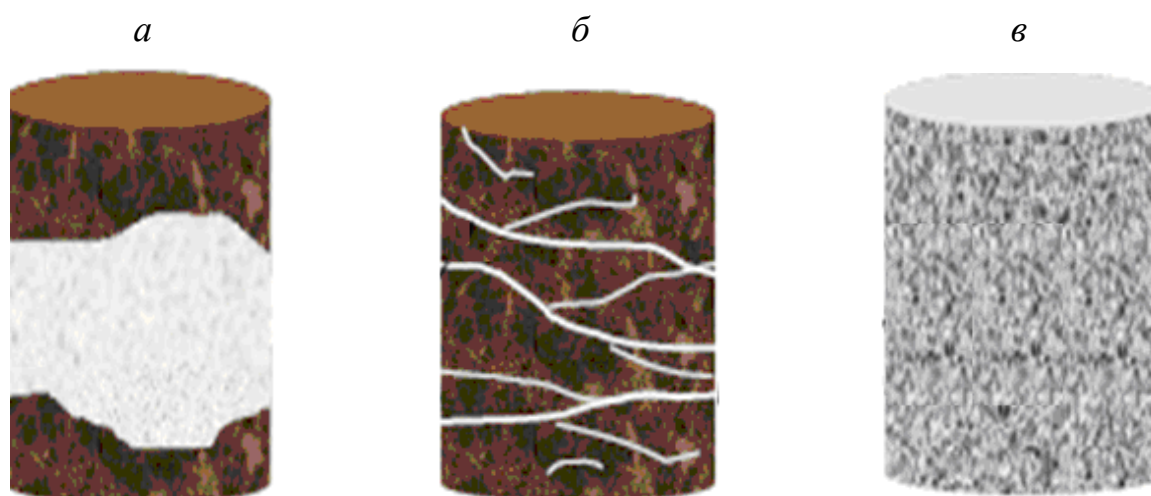


Рис. 1.3. Типы образования природных газовых гидратов [23]: *а* – массивный слой гидрата; *б* – заполнение больших и маленьких трещин; *в* – заполнение пористого пространства проницаемой породы

Также важными условиями для образования скоплений гидратов и их расположение являются неоднородность геологического пространства; температурное поле, определяющее растворимость газа в воде; поле проницаемости,

определяющее условия миграции флюидов; соленость вод, также влияющей на растворимость газа и условия генерации газа, а также следующие факторы: минералогический, гранулометрический и микроагрегатный состав грунтов, их влажность и плотность, минерализация порового раствора, наличие глинистых частиц и органических примесей.

В связи с этими характеристиками на нашей планете различают два места образования природных газовых гидратов: морская среда и зоны вечной мерзлоты. При этом в акваториях сосредоточено примерно 95 – 98% всех газовых гидратов на Земле и лишь 2 – 5% на материках. Связано это с тем, что в морских отложениях существуют намного более приемлемые условия для образования газовых гидратов, особенно изобилие углеводородного газа.

Как правило, образование и накопление газовых гидратов происходит в так называемой зоне стабильности гидратов природного газа. Эта зона рассматривается как часть литосферы и гидросферы Земли, термобарические и геохимические условия в которых подходят для условий образования гидратов определенного состава [24].

Термодинамические условия для образования гидратов метана существуют на 95% площади дна Мирового океана. Можно предположить, что зона стабильности гидратов (ЗСГ) существует на глубине 300 – 400 м в полярных морях и на глубине 600 м – в тропических. В океане, в большинстве случаев ЗСГ начинается примерно на глубине 450 м при давлении 45 атм. Температура на этой глубине обычно колеблется от 4 до 6 °С.

Для образования газовых гидратов в морской среде должны выполняться главные условия: а) термодинамические условия, способствующие образованию газовых гидратов, т.е. должна существовать ЗСГ; б) в осадках должен генерироваться газ; в) находящийся под гидратом газ должен иметь выход к ЗСГ; г) должна присутствовать вода в ЗСГ. Количество воды и газа должно быть не больше и не меньше требуемого количества для создания условий существования гидратов.

Интересен сам механизм образования газового гидрата: молекулы воды при образовании гидрата и сооружении полостей как бы раздвигаются молекулами газа-гидратообразователя, заключенными в эти полости. Один объем воды при переходе в гидратное состояние связывает от 70 до 300 объемов газа, для метана эта величина составляет 182, при этом удельный объем воды возрастает до $1,26 - 1,32 \text{ см}^3/\text{г}$, что значительно превышает изменение удельного объема воды при ее замерзании ($1,09 \text{ см}^3/\text{г}$).

Общеизвестным фактом является то, что в морской воде находится определенное количества соли, в зависимости от водоема. Из этого следует такая закономерность: с повышением минерализации воды зона гидратообразования уменьшается, а при наличии тяжелых газов возрастает. Следовательно, чем выше содержание соли в воде, тем выше должно быть давление и ниже температура для образования газовых гидратов [25].

Также известно, что толщина зоны гидратообразования сильно зависит от донных температур и геотермоградиента. Так, с повышением донных температур и геотермоградиента она уменьшается, т.к. нарушается одно из главных условий для формирования газовых гидратов – низкая температура.

Когда речь заходит о путях образования газовых гидратов, то здесь необходимо учесть два механизма: биогенный и термогенный (глубинный). Известно, что биогенный метан является источником формирования газовых гидратов структуры I, а термогенный – структуры I.

Биогенный метан, находящийся в океанах, производится путем разложения органических веществ. Объем производства метана самый большой на континентальных границах. Здесь высокая планктонная производительность и большое количество континентальных намывов представляют большое количество органического вещества, что является основой производства газа в осадке. Таким образом, газовые гидраты образуются как на пассивных, так и активных границах [26].

Приверженцы биогенного происхождения метана считают, чёрные пятна

видные на залежах гидрата, свидетельствуют о повышенном содержании углерода в осадочных отложениях. Значит, метан, обнаруженный на морском дне, является продуктом разложения органической материи, результатом отмирания живых организмов. Иными словами, он имеет биогенное, а не термогенное происхождение.

Термогенное происхождение метана связано с деятельностью ядра Земли: метан выходит из расплавленных пород мантии Земли в процессе ее естественной дегазации и по трещинам и разломам в земной коре поднимается вверх, ближе к поверхности, где оказывается заключенным в ледяные «ловушки».

В поддержку теории глубинного происхождения метана сказано следующее: в недрах Земли растворенный газ выделяется из водного насыщенного раствора в виде микропузырьков. В случае благоприятных термобарических условий скопления микропузырьков, объединяясь, могут формировать крупные залежи газовых гидратов. Интересно, что эти термогенные газы образуют гидраты, которые часто связаны с нижележащими залежами нефти и газа, что, в свою очередь, может сыграть вспомогательную роль в поиске залежей нефти и газа [27, 28].

В поддержку теории о биогенном и термогенном образовании гидратов может быть заключено следующее: формирование газогидратных залежей в зоне гидратообразования в период осадконакопления происходит как со стороны верхней границы зоны за счет поступления новой порции органического вещества в начальный период превращения органического вещества, так и со стороны нижней границы – за счет газов, образующихся в последующие периоды заглубления и дальнейшего превращения органического вещества, а также за счет газов, поступающих из глубинных недр Земли [29].

В поддержку о теории образования природных газовых гидратов Васильев В.Г. в свою очередь пришел к следующему выводу: имеется два типа скоплений гидратов: скопления, связанные с очагами разгрузки флюидов на дне морей, которые формируются вблизи дна и контролируются флюидопроводника-

ми (грязевые вулканы, разломы), и в скопления, не связанные с очагами разгрузки (находятся под дном моря) и не контролируются потоками флюидов [30].

Обоснование того, что газовые гидраты образуются преимущественно в пределах материковых и островных склонов и подножий было дано Гинсбургом Г.Д.: образование гидратов газа и их скоплений на континентальных склонах и подножиях реализуется, главным образом, в соответствии с фильтрационными и седиментационной моделями [31], а также 90% всех органических веществ мирового океана находится у континентальных граничных зонах, продукты жизнедеятельности которых являются источником биогенного метана.

Американские специалисты по глубоководным трубопроводам из государственного университета штата Луизиана (США), исследовав механизм образования гидратов, заявили следующее: с увеличением давления растворимость метана в отложениях морского дна (морской воде) возрастает. Они считают, что степень растворимости метана с увеличением глубины может возрасти примерно в 150 раз, например, от концентрации 0,121 л/л метана (или 0,12 литра газа на литр морской воды) на мелководном шельфе до значений 4,275 – 17,811 л/л при высоких значениях давления и температуры. По некоторым оценкам концентрация метана в морских отложениях на глубине 5000 м может составить до 8,905 л/л [32].

Таким образом, современные оценки степени растворимости метана в морской воде в зависимости от давления и температуры являются достаточно интересными для оценки компонентного и количественного состава газовых гидратов на разных глубинах и, соответственно, целесообразность разработки выбранного месторождения.

Для наглядности условий формирования газовых гидратов в условиях вечной мерзлоты и морских отложениях, строятся фазовые диаграммы.

Скопления природных газогидратов на суше приурочены к охлажденным зонам осадочного чехла земной коры. В районах многолетней мерзлоты толщина

пород, в которой существуют газогидратные залежи, может достигать 400 – 800 м, а в некоторых случаях превышает 1000 м. Такие газовые гидраты остаются замороженными в многолетнемерзлые породы в метастабильном термодинамическом состоянии.

Эта особенность существования газогидратов в зоне распространения многолетнемерзлых пород обусловлена так называемым эффектом самоконсервации газовых гидратов – покрытие поверхности гидрата защитной пленкой при атмосферном давлении и отрицательной температуре (наглядным примером являются зоны вечной мерзлоты). Эта особенность гидратов позволяет хранить их долгое время в лабораториях с целью изучения их свойств.

На рис. 1.4. показаны условия формирования газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты (*а*) и в морской среде обитания (*б*) в зависимости от глубины и температуры для условий Мексиканского залива.

В зоне вечной мерзлоты образование гидрата возможно уже на глубине 200 м (красная зона). Начиная с глубины примерно 600 м геотермальный градиент начинает увеличиваться до примерно +14 °С на глубине 1050 м. Ниже этой глубины гидраты газа не существуют из-за повышенной температуры. Т.е. очевидно то, что толщина зоны образования гидрата напрямую зависит от температурного градиента. В полярных районах метановые гидраты могут возникать на глубинах от 150 до 1650 м. Как правило, мощность зоны стабильности гидратов пропорциональна мощности криолитозоны – чем глубже залегает нулевая изотерма, тем больше мощность зоны стабильности гидратов.

В морской среде обитания гидраты начинают образовываться на глубине примерно в 1200 м при температуре +2 °С. Глубже 1500 м образования гидратов не происходит, т.к. температура осадка слишком высокая – +16 °С. Причиной этого является подогрев дна ядром Земли. Т.е. ниже указанной границы существует свободный газ и вода. Следует отметить, что в Черном море залежи газовых гидратов были найдены и глубже 1500 м, что говорит об уникальности этого водоема.

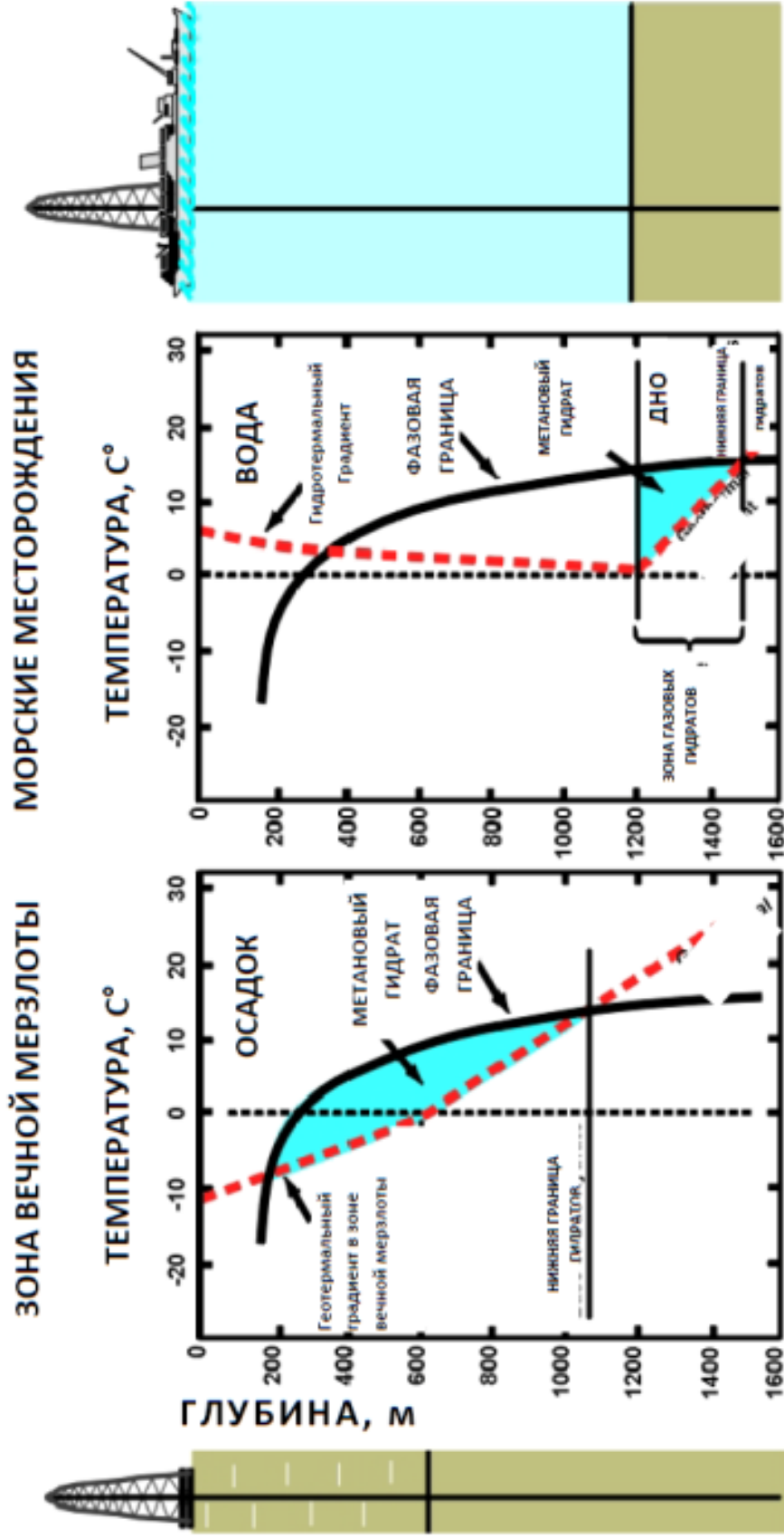


Рис. 1.4. Условия формирования газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты и в морской среде обитания в зависимости от глубины и температуры [32]

Исследуя условия формирования гидратов газа, ученые обнаружили следующую их особенность: в силу кинетических факторов и при создании необходимых термодинамических условий реакция образования гидратов не протекает до конца сразу и требует длительного времени. Разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование, но в случае гидратов углеводородов при температурах ниже 0 °С в области относительно невысоких давлений, где они метастабильны разложение происходит не сразу и гидраты могут храниться долгие годы за счет вышеупомянутого эффекта самоконсервации. В табл. 1.3 представлены усредненные термобарические параметры образования газовых гидратов из чистого метана, учитывая результаты исследований множества ученых [13, 21].

Из табл. 1.3 очевидна связь температуры и давления образования газовых гидратов: чем выше температура, тем выше должно быть давление и наоборот.

Параметры, представленные в табл. 1.3, отображены на рис. 1.5.

Таблица 1.3

Термобарические параметры образования метановых гидратов

| Температура, °С | Давление, МПа |
|-----------------|---------------|
| -10 | 1,8 |
| -7 | 2,1 |
| -2 | 2,4 |
| 0 | 2,7 |
| +5 | 4,8 |
| +9 | 6,8 |
| +13 | 9,8 |

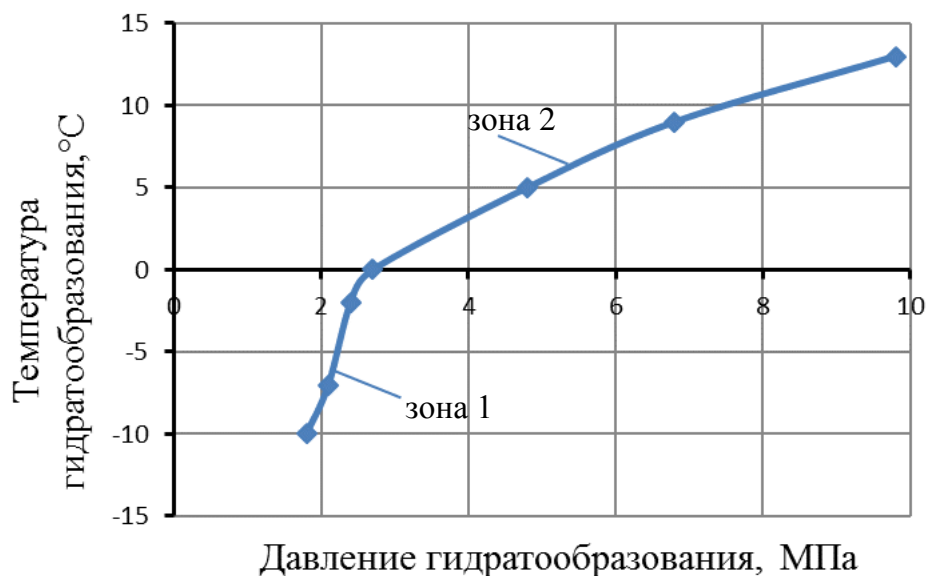


Рис. 1.5. Зависимость давления от температуры гидратообразования $-10 \dots +1$ °C (зона 1) и $0 \dots +13$ °C (зона 2)

1.5. Основные свойства газовых гидратов

Как уже указывалось ранее, углеводородные гидраты являются нестехиометрическими структурами, т.к. пропорции их состава четко не установлены. Но, тем не менее, установлено, что объем газа в определенном объеме гидрата увеличивается в ответ на либо пониженную температуру, либо на более высокое давление. Что, на самом деле, является вполне закономерным ввиду того, что высокое давление и низкая температура являются главными условиями формирования гидратов газа.

Интересно, что «молекулы-гости» определяют не только симметрию кристаллической решетки хозяина, но и последовательность структурных фазовых переходов осуществляемых под давлением. Из чего следует вывод, что при выборе технологии для извлечения газа из газовых гидратов, нужно считаться с этим свойством гидрата, т.к. оно может предсказать поведение той или иной структуры гидрата при воздействии на него.

Также при взаимодействии «молекул гостей» с решеткой хозяина происходит не только изменение структуры решетки хозяина, но и изменение струк-

туры молекул-гостей (полости решетки как бы подстраивается под форму гостевой молекулы) [12]. Решетка хозяина может влиять на расстояния между атомами молекулы-гостя, что приводит к изменению спектра внутримолекулярных колебаний молекул-гостей и сдвигу плотности колебательных состояний гидрата в высокочастотную область, в то время как структура льда отличается устойчивостью [13]. Исходя из этого, можно предположить, что данные взаимодействия не могут не иметь влияние на условия формирования газовых гидратов и, следовательно, на способы их разработки, что является предметом дальнейших исследований.

Еще одним интересным фактом является то, что при определенных температурах и давлениях наблюдается переход кристалла в аморфное тело, процесс которого не может быть описан как процесс обычного термодинамического плавления, поскольку в этом случае не происходит смены фаз при переходе линии равенства термодинамических потенциалов кристаллической и аморфной фаз, и кристалл может существовать как метастабильный вплоть до границы абсолютной устойчивости. Так установлено, что давление, при котором кристалл переходит в аморфную фазу, существенно зависит от сорта молекул-гостей [33]. Можно предположить, что данное свойство газовых гидратов можно будет использовать на определенном этапе разработки технологий, основывающихся на расчетах фазовых переходов.

Как уже было указано, 1 м³ газового гидрата содержит в себе 160 – 200 м³ газа в зависимости от степени заполнения полостей в клетке (степень насыщения). Основываясь на этом свойстве, сделаны исследования, показывающие возрастание удельного объема воды на 26% при образовании гидрата [34]. С другой стороны известно, что при образовании гидрата в осадке, объем породы увеличивается в 32 раза, что может привести к внезапному взрыву из-за резкого увеличения давления. Эти уникальные свойства гидратов следует учитывать при решении задач по извлечению газа из газовых гидратов, прогнозировании

поведения гидратов при воздействии на них разными путями и возможном последующем транспортировании газа в гидратном состоянии.

Кроме того, известно, что объем выделяющегося из гидрата газа на 2 – 3 порядка превосходит то свободное пространство в порах пород, которое мог бы занять газ в свободной форме [35]. Это объясняется гидратной формой нахождения газа и может являться уже прямым признаком наличия метастабильных гидратных включений в поровом пространстве исследованных пород. Самая большая концентрация океанических газовых гидратов является 17 – 20% объема пространства пор, что равняется 3% объема всего осадка.

Такая высокая концентрация газа, несомненно, является очень полезным свойством газовых гидратов, т.к. из меньшей площади можно извлечь большее количество газа.

Другие исследования направленные на растворимость газа в воде показали, что наличие газогидрата, контактирующего с пластовой водой, резко меняет структуру воды и, как следствие, растворимость газа в воде понижается [36], что является индикатором наличия гидрата в определенном месте.

Разложение газового гидрата происходит с поглощением тепла и увеличением давления. А процесс образования газогидрата происходит с выделением тепла. На разложение природных гидратов в пласте необходимо затратить от 6 до 12% энергии, содержащейся в гидратированном газе.

Данное свойство гидратов, безусловно, имеет значительное влияние на обоснование параметров технологии добычи метана из газовых гидратов и может быть использовано, как вспомогательный фактор при подводе к забою гидрата тепла, которое будет им поглощаться при разложении и тем самым способствовать дальнейшему разложению гидрата, либо воздействием на гидрат давлением, которое будет увеличиваться при разложении гидрата, что будет способствовать выдавливанию продуктов разложения гидрата на поверхность. Но последний фактор будет иметь место только тогда, когда разложение гидрата уже началось, т.е. присутствует газообразная фаза.

Говоря о физико-химических свойствах газовых гидратов, особый интерес представляет теплопроводность газовых гидратов. Исследуя теплофизические свойства газовых гидратов, ученые Столл и Брайан обнаружили, что коэффициент теплопроводности у гидратов метана при температуре близкой к 273 К, $\lambda = 0,4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, что примерно в 5 раз ниже теплопроводности льда. В отличие ото льда коэффициент теплопроводности газового гидрата возрастает с повышением температуры. В условиях температур 100 К теплопроводность льда и гидрата отличается в 20 раз. Данное свойство гидрата является уникальным и действительно полезным, в связи с тем, что в большинстве способов извлечения газа из гидратов используется подвод тепла из разных видов источников. Т.е., если подавать в забой гидрата какой-либо теплоноситель, то, по мере подвода тепла и разложения гидрата, его температура будет повышаться и, следовательно, будет повышаться его теплопроводность, что будет способствовать увеличению зоны диссоциации гидрата.

При этом, структура гидрата, природа гостевых молекул и изменение его состава незначительно влияют на коэффициент теплопроводности. Наиболее рациональным и обоснованным объяснением причин аномально низкой теплопроводности является рассеяние акустических фонов при взаимодействии с низкочастотными колебаниями гостевых молекул, т.е. специфическим резонансным взаимодействием «гость-хозяин». Что еще раз доказывает не простоту строения газовых гидратов и его прямое влияние на свойства гидрата.

На самом деле, даже, несмотря на слабое взаимодействие молекул газа с решеткой хозяина и между собой, они оказывают существенное влияние на упругие модули и границы механической устойчивости клатратных гидратов. В связи с этим, установлено, что с увеличением размера заключенных в полости молекул происходит рост модулей упругости решетки и расширение области абсолютной устойчивости [37].

Отсюда следует, что чем больше молекула-формировщик, тем больше усилий нужно приложить, чтобы извлечь ее из водного каркаса. Это в свою

очередь, должно отражаться и учитываться при разработке способов добычи газа из гидратных залежей и прогнозе устойчивости всего месторождения после завершения процесса добычи газа.

Другими интересными характеристиками газовых гидратов являются высокая акустическая проводимость, высокое электросопротивление, пониженная плотность и низкая проницаемость для газа и воды.

Основные физико-химические характеристики газовых гидратов приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Основные физико-химические характеристики газовых гидратов

| Гидрат | Формула гидрата | Плотность | Теплота образования кДж/моль, ккал/кг | | Теплота разложения | | Удельный объем, см ³ /моль |
|-------------|--------------------------|------------|---|-------|---|------------------|--|
| | | | | | $T \geq 0$ °C | $T \leq 0$ °C | |
| CH_4 | $CH_4 \cdot 5,9H_2O$ | 0,8 – 1,24 | 57,7 | 54,3 | 54,2 кДж/моль, 398 МДж/м ³ | 18,1 кДж/моль | 136,264 |
| C_2H_6 | $C_2H_6 \cdot 8,2H_2O$ | 4,92 | 0,959 | 64,0 | 71,5 кДж/моль 440 МДж/м ³ | 25,7 кДж/моль | 162,669 |
| C_3H_8 | $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ | 6,95 | 00,886 | 120,4 | 129,2 кДж/моль 320 МДж/м ³ | 27,7 кДж/моль | 404,157 |
| C_4H_{10} | $C_4H_{10} \cdot 17H_2O$ | 5,28 | 0,901 | 133,7 | 133,2 кДж/моль 330 МДж/м ³ | 31,0 кДж/моль | 403,996 |
| CO_2 | $CO_2 \cdot 6H_2O$ | 2,86 | 1,117 | 59,8 | 57,5 кДж/моль 422 МДж/м ³ | 24,3 кДж/моль | 136,078 |

Исследования, направленные на растворимость газа в воде показали, что наличие газогидрата, контактирующего с пластовой водой, резко меняет структуру воды и, как следствие, растворимость газа в воде понижается [38, 39]. Это может применяться как своеобразный маяк для определения местоположения залежей газовых гидратов.

1.6. Оценка запасов газовых гидратов в недрах Земли

До сегодняшнего дня на Земле выявлено более 220 месторождений газогидратов и, как уже было отмечено, 95 – 98% ресурсов газовых гидратов находится в акваториях мирового океана (побережья Северной, Центральной и Южной Америк, Японии, Норвегии, Африки, Индии, России, а также в Каспийском и Черном морях), и только 2 – 5% – в приполярных частях материков. На рис. 1.6 показаны местонахождения газовых гидратов во всем мире.

Как видно из рис. 1.6 основные залежи газовых гидратов образуются на континентальных границах в прибрежных зонах, что обусловлено наличием там большого количества органических веществ, и в зонах вечной мерзлоты, что обусловлено низкими температурами. Этот рисунок представляет местонахождения гидратов, как следствие разгрузки флюидов (термогенное происхождение гидратов) и продуктов жизнедеятельности органических веществ.

В соответствии с классификацией месторождений газовых гидратов на Земле, Международной морской организацией была составлена табл. 1.5, отображающая типы залежей.

По средневзвешенным оценкам, ресурсы газа в гидратных залежах мира составляют около 2×10^{16} м³. Для сравнения, количество кислорода в атмосфере равняется 8×10^{17} м³ [21]. Приведенное выше число согласуется с оценками количества газовых гидратов большинства ведущих специалистов мира. Такое количество газа, бесспорно, впечатляет и очевидно, что ни один энергоноситель в мире по количеству не может сравниться с газовыми гидратами. Это считается «главным оружием» гидратов против всех других энергоресурсов планеты.

Эти расчеты поддержаны альтернативным подходом Buffett и Archer [42], которые использовали механистическую модель для прогнозирования распределения метановых гидратов в морских осадках.

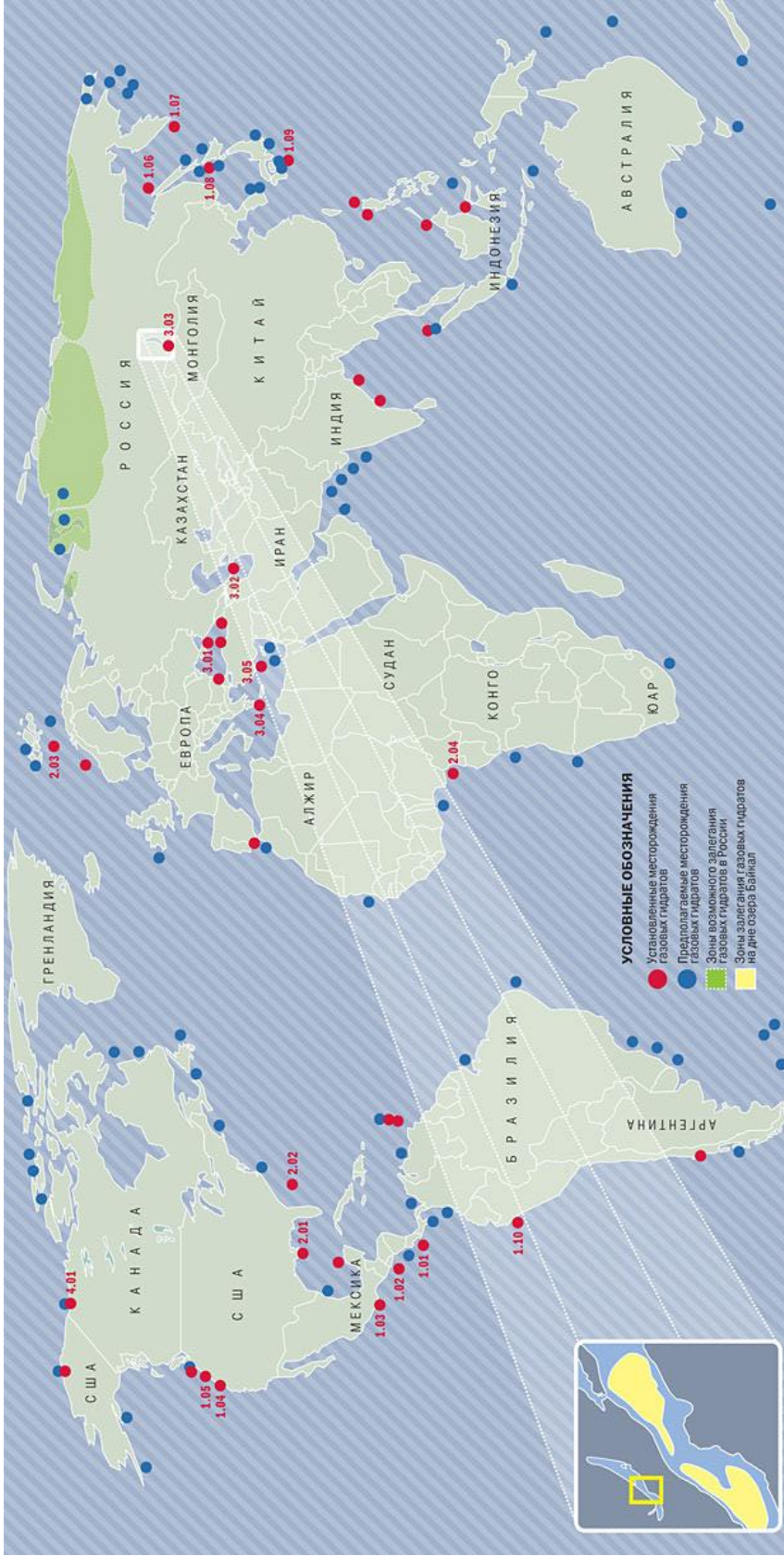


Рис. 1.6. На карте показаны установленные (красные кружки) и предполагаемые (синие кружки) месторождения газовых гидратов на Земле [40]

Таблица 1.5

Классификация месторождений газовых гидратов
на планете по типу залегания [41]

| Тип залежи | Место расположения месторождения |
|---------------------------|--|
| ГЛУБОКОВОДНЫЕ ЗАЛЕЖИ | Глубоководная впадина вблизи побережья Коста-Рики |
| | Центральноамериканский глубоководный желоб, Гватемала |
| | Мексиканский район Центральноамериканского глубоководного желоба |
| | Тихоокеанская впадина, Орегон |
| | Курильская гряда, Охотское море |
| | Желоб Нанкай, Японское море |
| | Глубоководная Перуанская впадина, Тихий океан |
| | Калифорнийский разлом, США |
| | Шельф Сахалина, Охотское море |
| | Побережье Японии |
| ШЕЛЬФОВЫЕ ЗАЛЕЖИ | Мексиканский залив, США |
| | Подводное плато Блейк, Атлантический океан |
| | Грязевой подводный вулкан Хакон Мосби, Норвегия |
| | Шельф дельты Нигера, Атлантический океан |
| КОНТИНЕНТАЛЬНЫЕ ЗАЛЕЖИ | Осадочные породы Черного моря, Украина |
| | Осадочные породы Каспийского моря, Россия |
| | Озеро Байкал, Россия |
| | Подводные горы Анаксимандра, Средиземное море |
| | Побережье района Кула, Турция |
| АРКТИЧЕСКИЕ ЗАЛЕЖИ | Район у дельты Макензи, Северный Ледовитый океан |

Если брать количество природного газа в газовых гидратах на суше и в акватории, то цифры будут следующие: $14 \times 10^{12} - 34 \times 10^{15} \text{ м}^3$ и $3,1 \times 10^{15} - 7,6 \times 10^{18} \text{ м}^3$ соответственно. Если хотя бы 10% этих запасов считать извлекаемыми, то они в 2 раза превысят мировые запасы природного газа на Земле. Другие оценки говорят, что при современном уровне потребления энергии, даже если мы используем всего 10% ресурсов гидратов, мир будет обеспечен высококачественным сырьем на 200 лет!

Самая оптимистическая оценка количества газа в газовых гидратах была сделана В.К. Трофимюком [43] и составила $3 \times 10^{18} \text{ м}^3$, основываясь на предположении, что гидраты заполняют все дно мирового океана.

По оценке Макдональда, общее количество углерода в газовых гидратах, равняется от 10000 до 11000 Гт [107].

Если это правда, то это значит, что в них содержится в 2 раза больше углерода, чем в атмосфере и намного больше чем в других резервуарах ископаемых энергоносителей.

Рис. 1.7 отображает запасы углерода в газовых гидратах по сравнению с мировыми запасами углерода в других залежах горючих ископаемых.



Рис. 1.7. Запасы углерода в газовых гидратах мира [39, 108]

Судя по данным рис. 1.7 масса углерода заключенного в природных газовых гидратах представляет собой число, которое больше половины мировых запасов органического углерода и в 2 раза больше чем количество углерода во всех других ископаемых источниках энергии вместе взятых.

Милков А.В. в 2004 году [109] оценил количество углерода в газовых гидратах между 1×10^{15} и 5×10^{15} м³. Эта оценка соответствует 500 – 2500 Гт углерода, что меньше 5000, т.е. количество запасов всех полезных ископаемых вместе взятых, но существенно больше, чем 230 Гт, что равняется количеству других источников углерода [110].

Не смотря на понижающиеся числа оценок за последние 10 лет, эти подсчеты все равно представляют огромные запасы углерода. Для сравнения, общее количество углерода в атмосфере составляет примерно 760×10^9 т [43].

В табл. 1.6 приведены результаты исследований по определению количества метана в газовых гидратах мирового океана [44].

Из табл. 1.6 видно, что, несмотря на многочисленность исследований, результаты подсчетов ученых количества метана в гидратах мира более или менее сходятся к одному числу – 2×10^{16} м³. Расхождения в результатах можно объяснить разными подходами и технологиями оценки количества газа в газовых гидратах, которыми пользовались разные ученые в разные годы.

В виду того, что ученые всего мира являются чрезвычайно заинтересованными в огромном потенциале газовых гидратов, как энергоносителя будущего, государство Украины обладает уникальным по своим свойствам Черным морем, в котором находятся поистине огромные месторождения газовых гидратов, и которое обладает важным преимуществом перед другими морями, т.к. оно является достаточно теплым на протяжении всего года, что благоприятно влияет на проведение в нем всевозможных исследований.

Со слов главного морского геолога Украины академика НАНУ, директора Центрального научно-природоведческого музея НАНУ – Е.Ф. Шнюкова, Украина добывает всего 8 – 10% потребляемой нефти и максимум 20% газа, — все остальное страна покупает [45]. Такая перспектива на будущее совсем не радует и приоритетность вопроса развития технологий по добычи гидратов со дна Черного моря должна выходить на первое место уже в настоящее время, чтобы обеспечить энергетическую независимость страны.

Оценка количества метана в газовых гидратах мирового океана
разными учеными в разные годы

| Количество метана, м ³ | Год | Автор |
|---|------|----------------------|
| $5 \times 10^{15} - 2,5 \times 10^{16}$ | 1977 | Трофимук и др. |
| $7,6 \times 10^{18}$ | 1981 | Добрынин и др. |
| $3,1 \times 10^{15}$ | 1981 | McIver |
| 4×10^{16} | 1988 | Kvenvolden, Cleypool |
| 1×10^{16} | 1988 | Makogon |
| $2,1 \times 10^{16}$ | 1988 | Kvenvolden |
| $2,1 \times 10^{16}$ | 1990 | McDonald |
| $2,6 \times 10^{16} - 1,4 \times 10^{17}$ | 1994 | Gornitz, Fung |
| $2,3 \times 10^{16} - 9,1 \times 10^{16}$ | 1995 | Harvey, Huang |
| 1×10^{15} | 1995 | Гинсбург, Соловьёв |
| 7×10^{15} | 1996 | Holbrook e. a. |
| $1,5 \times 10^{16}$ | 1997 | Makogon |
| $2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16}$ | 1997 | Dickens e. a. |
| 2×10^{14} | 1999 | Соловьёв |

Необходимо отметить, что первый в мире образец гидрата был поднят со дна Черного моря в 1972 году российскими учеными А.Г. Ефремовой и Б.П. Жижченко [46].

Для того, чтобы осознать значение Черного моря для Украины и ее энергетического будущего нужно обратиться к оценке количества газовых гидратов в Черном море.

В 2002 году по итогам исследований научной экспедиции болгарских ученых в Черном море во главе с А. Васильевым и Л. Димитровым, было установлено, что количество гидратов в Черном море составляет от 77 до 350×10^9 м³, а в перерасчете на количество газа – от 10 до 50×10^{12} м³ метана. Ими же было установлено, что главным компонентом газовых гидратов моря является метан, концентрация которого 93,3 – 99,7%, и который представляет собой высококачественный продукт [46]. Также ими было определено, что газовые гидраты в

Черном море начинают образовываться на глубине 500 – 600 м. Было подсчитано, что площадь территории с благоприятными условиями для формирования газовых гидратов, т.е. зона стабильности гидратов, составляет 288080 км², что представляет собой 68,5% всей площади Черного моря (420800 км²).

По исследованиям тех же ученых, толщина зоны стабильности газовых гидратов в Черном море достигает 160 м на глубине 1000 м. На глубине же 1500 м толщина слоя составляет 260 м в среднем (от 110 до 650 м) и на 2000 м – 350 м.

Средняя толщина ЗСГ для всего Черного моря составляет 303 – 356 м. Объем же ЗСГ составляет от 85310 до 100280 км³. Согласно их расчетам, газовые гидраты заполняют примерно 3,5% всего объема осадков Черного моря [47].

Следует отметить, что основная масса газогидратов приходится на Украину и Румынию, в меньшем объеме приходится на Турцию, Болгарию и Россию, месторождения есть в Абхазии.

В Черном море государственный научный центр ФГУП «Южморгеология» МПР (г. Геленджик) ведет сейсмические, сейсмоакустические и геохимические исследования с попутным изучением признаков гидратообразования. Современные достижения ученых меняют представление о потенциале Черноморской впадины. На рис. 1.8 показана карта-схема перспективных зона формирования газовых гидратов в Черном море.

Особенностью Черного моря является высокая газоотдача морского дна, обусловленная глубинной подпиткой. Как правило, грязевые вулканы находятся на глубинах 2000 – 2200 м, причем большая часть этих зон находится в пределах экономической морской зоны Украины. Эти районы являются наиболее перспективными для проведения разведочного и эксплуатационного бурения на газ в глубоководных районах Черного моря [48].



Рис 1.8. Карта-схема газомещающей зоны подходящей для формирования газогидратов в черноморской впадине: 1 – высокоперспективная зона формирования газовых гидратов; 2 – западная; 3 – восточная черноморская впадина; 4 – контуры черноморской впадины

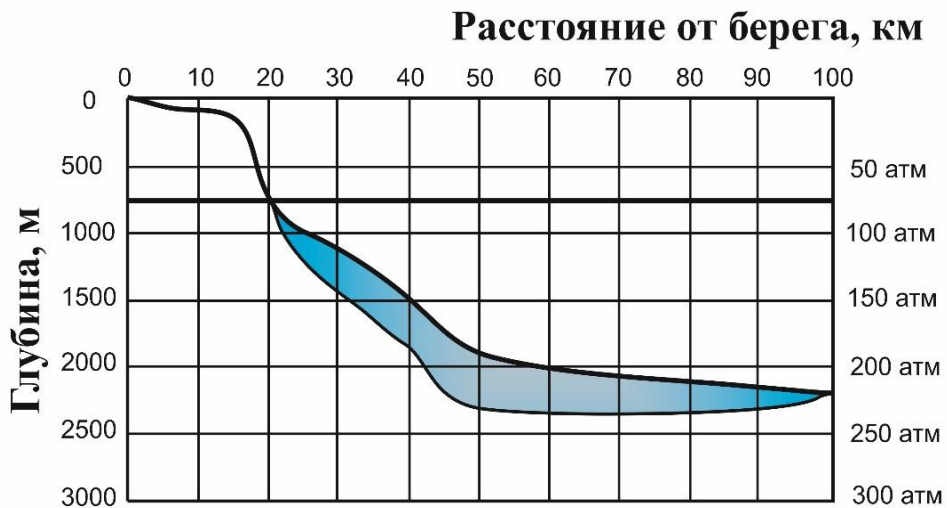


Рис. 1.9. Зона гидратообразования метана в Черном море

Термодинамические условия стабильного существования газовых гидратов в толще воды и осадочных породах существуют в Черном море на глубине начиная с 500 м. Нижняя граница существования гидратов метана зависит от глубины водного столба и величины термоградиента в разрезе пород. На рис. 1.9 показана толща пород залегания газогидратов метана южнее Крыма [49].

Из рисунка видно, что формирование газовых гидратов в данной зоне Черного моря начинается с глубины примерно 750 м под поверхностью воды и заканчивается на глубине около 2350 м. Причем максимальная мощность газогидратного слоя достигает порядка 400 м.

В подтверждение этих данных существует информация о экспедициях, проводимых российскими учеными в 1988 – 1989 гг. в Черном море на глубинах 200-800 метров, где были обнаружены месторождения газогидратов метана и природного газа толщиной 250 – 1200 м под поверхностью морского дна со слоями толщиной десятки метров. Ресурсы метана в месторождениях газогидратов напротив Крыма по данным О.Д. Корсакова (1989 г.) [50] в среднем оценены в 20 – 25 трлн м³; количество же метана во всем Черном море по оценкам этих же экспедиций в результате разбуривания и подъема образцов грунта морского дна более, чем в 400-х кернах – не меньше 100 трлн м³! При этом остаются не исследованные регионы других шельфов, континентального склона, Черноморской котловины и Азовского моря [49].

По итогам другой научно-исследовательской экспедиции на судне с названием «Профессор Водяницкий» были исследованы грязевые вулканы, выделяющие огромные количества метана, который является источником формирования газовых гидратов. Таких вулканов было обнаружено 50, но ученые полагают, что реально таких вулканов еще больше. Что является предметом обсуждения еще большего количества газовых гидратов в Черном море. В результате исследований ученые пришли к выводу, что наиболее перспективным участком морского дна является впадина Сорокина глубиной 2 км, расположенная

40 км к юго-востоку от Ялты. Здесь найдено около 30 грязевых вулканов и зафиксированы выбросы газовых факелов высотой 800 м [51].

На сегодня в акватории Черного моря выявлено до 4000 таких факелов, которые нередко представляют целые «леса» факелов. Суммарный объем выбросов только крупных из обнаруженных факелов превышает 30 млрд м³ в год – это фактически половина нынешнего потребления Украины за 12 месяцев!

По самым скромным подсчетам, количества газа, заключенного в гидратах на дне Черного моря хватит Украине на 1500 лет. Об этом сообщил заведом радиационной и химической биологии Института биологии южных морей доктор биологических наук Сергей Гулин. Он был в составе команды украинских и немецких ученых, которые проводили исследования залежей на дне Черного моря в 2009 году. Другие источники называют цифру в 3000 лет.

Причем, следует указать, что Черное море имеет огромное преимущество перед другими морями: оно теплое почти круглый год, а значит, и добывать газ здесь гораздо проще.

Выводы

1. Анализ литературных источников привел к выводу, что гидраты метана, являющийся самым распространенным типом газовых гидратов на Земле, могут использоваться в таких же целях, как и природный газ. Поэтому в работе рассматривается изучение свойств природных и искусственно созданных газовых гидратов метана, с целью определения рациональных технологических параметров создания искусственных газогидратов из метана и его транспортирования к потребителю.

2. В результате изучения свойств метановых гидратов, автором был сделан вывод, что рациональным является не только добыча газа метана из природных газовых гидратов, а и использование газогидратных технологий для утилизации метана угольных шахт Украины с последующей транспортировкой метана наземным способом в твердом замороженном виде при атмосферном

давлении.

3. В диссертационной работе будет использоваться комплексный метод исследований, который будет включать проведение экспериментальных исследований, аналитических расчетов, а также математического анализа полученных результатов.

4. На данный момент научной задачей, не имеющей научного обоснования, является определение параметров утилизации метана угольных шахт, т.е. его перевод в твердое газогидратное состояние, и параметров его транспортирования к потребителю наземным способом.

5. Отсутствие научного обоснования процесса извлечения метана из месторождений газовых гидратов залегающих в форме сплошных пластов большой мощности также требует решения новой научной задачи по определению параметров технологии скважинной добычи газа метана путем его замещения на углекислый газ на месте залегания.

РАЗДЕЛ 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА

2.1. Методика проведения исследований получения газовых гидратов из шахтного газа метана

Целью данных исследований является установление закономерностей образования газовых гидратов из шахтного метана дегазационных скважин угольных шахт и установление зависимости диапазона термобарических условий образования газогидратов из шахтного метана от концентрации метана в газовой смеси, минералогического состава воды, а также концентрации добавляемого поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Уже известным фактом является то, что гидраты образуются и стабильно существуют в широком диапазоне температур, но при этом каждый отдельный газ характеризуется строго определенными параметрами давлений и температур стабильного существования гидрата. Процесс образования гидрата определяется составом газа, состоянием воды и ее минерализацией, внешним давлением и температурой.

Состав газа определяет основное условие гидратообразования – чем выше молекулярная масса индивидуального газа или смеси газов, тем ниже требуется давление для образования гидрата при одной и той же температур [1, 11].

Природные газы, состоящие из смесей отдельных компонентов, образуют смешанные гидраты. При этом одновременно образуются кристаллы, характерные как для метана, так и других газов, входящих в состав смеси. Т.е. для условий газоздушных смесей дегазационных скважин следует применять понятие смешанных газовых гидратов, в которых концентрация метана является самой высокой.

Для определения оптимальных термобарических параметров создания газовых гидратов из газовых смесей дегазационных скважин, в качестве образцов

были отобраны газовые смеси дегазационных скважин шахтоуправления «Покровское», Красноармейск, Украина.

В результате проведенных исследований впервые были определены закономерности изменения термобарических параметров создания газовых гидратов из предварительно отобранной газовой смеси дегазационных скважин угольных шахт. Состав образцов газа представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Состав образцов газовой смеси дегазационных скважин

| Номер смеси | Метан CH_4 | Этан C_2H_6 | Пропан C_3H_8 | Изобутан C_4H_{10} | Углекислый газ CO_2 | Азот N_2 |
|-------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|---------------|
| 1 | 0,95 | 0,0232 | 0,0156 | 0,005 | 0,003 | 0,0072 |
| 2 | 0,9 | 0,0234 | 0,0342 | 0,004 | 0,004 | 0,046 |
| 3 | 0,86 | 0,0447 | 0,0457 | 0,0099 | 0,005 | 0,0664 |
| 4 | 0,75 | 0,0595 | 0,0333 | 0,005 | 0,007 | 0,143 |
| 5 | 0,72 | 0,0425 | 0,0161 | 0,003 | 0,1 | 0,0043 |
| 6 | 0,67 | 0,037 | 0,019 | 0,006 | 0,5 | 0,25 |

Во время экспериментов нам удалось установить следующую зависимость: чем выше в смеси концентрация CH_4 , тем выше должно быть давление в системе (реакторе) для образования газового гидрата (рис. 2.1), что учитывалось в дальнейших исследованиях. Среднее время образования газового гидрата составило 45 – 50 ч, что является слишком высоким значением в плане промышленного применения газогидратных технологий.

Результаты данных экспериментов легли в основу исследований по установлению оптимальных параметров образования газовых гидратов из газовых смесей различных составов для условий дегазационных скважин Шахтоуправления «Покровское».

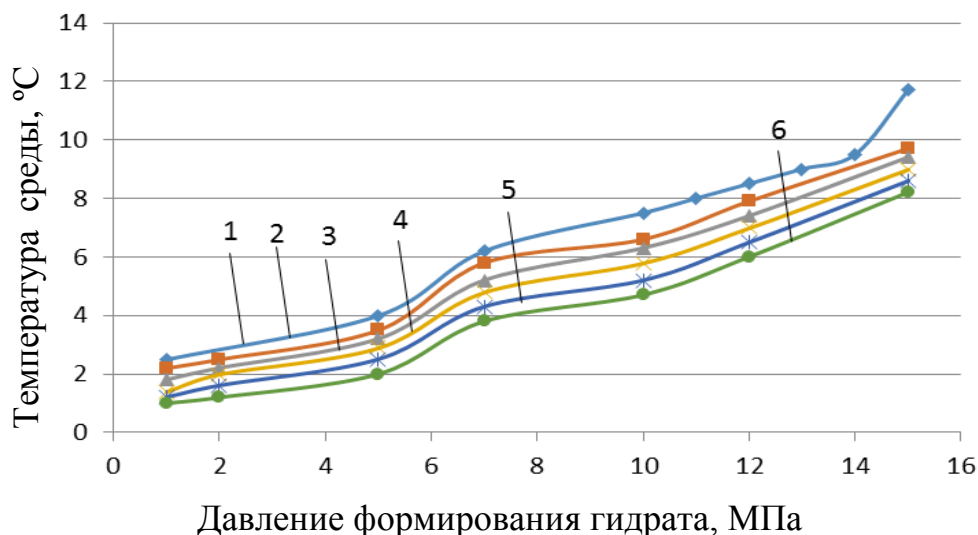


Рис. 2.1. Зависимость термобарических параметров формирования газовых гидратов от концентрации CH_4

2.2. Принципиальная схема лабораторной установки

Для моделирования процесса образования газовых гидратов, а также фазовых переходов при их образовании и разложении, в период с 2009 по 2014 гг. была создана лабораторная установка, которая претерпела 4 модификации (рис. 2.2.).

Установка состоит из двух блоков: экспериментального и холодильного. В качестве холодильного блока используется климатическая камера «ІЛКА» КТК-3000 произведенная в Германии для поддержания и регулирования температуры и влажности, позволяющая проводить исследования в различных температурных режимах и с различной влажностью. Экспериментальная часть служит главным образом источником подачи газа и воды, измерения их расхода, а также создания нужного давления в системе.

Основные рабочие характеристики камеры представлены в табл. 2.2.

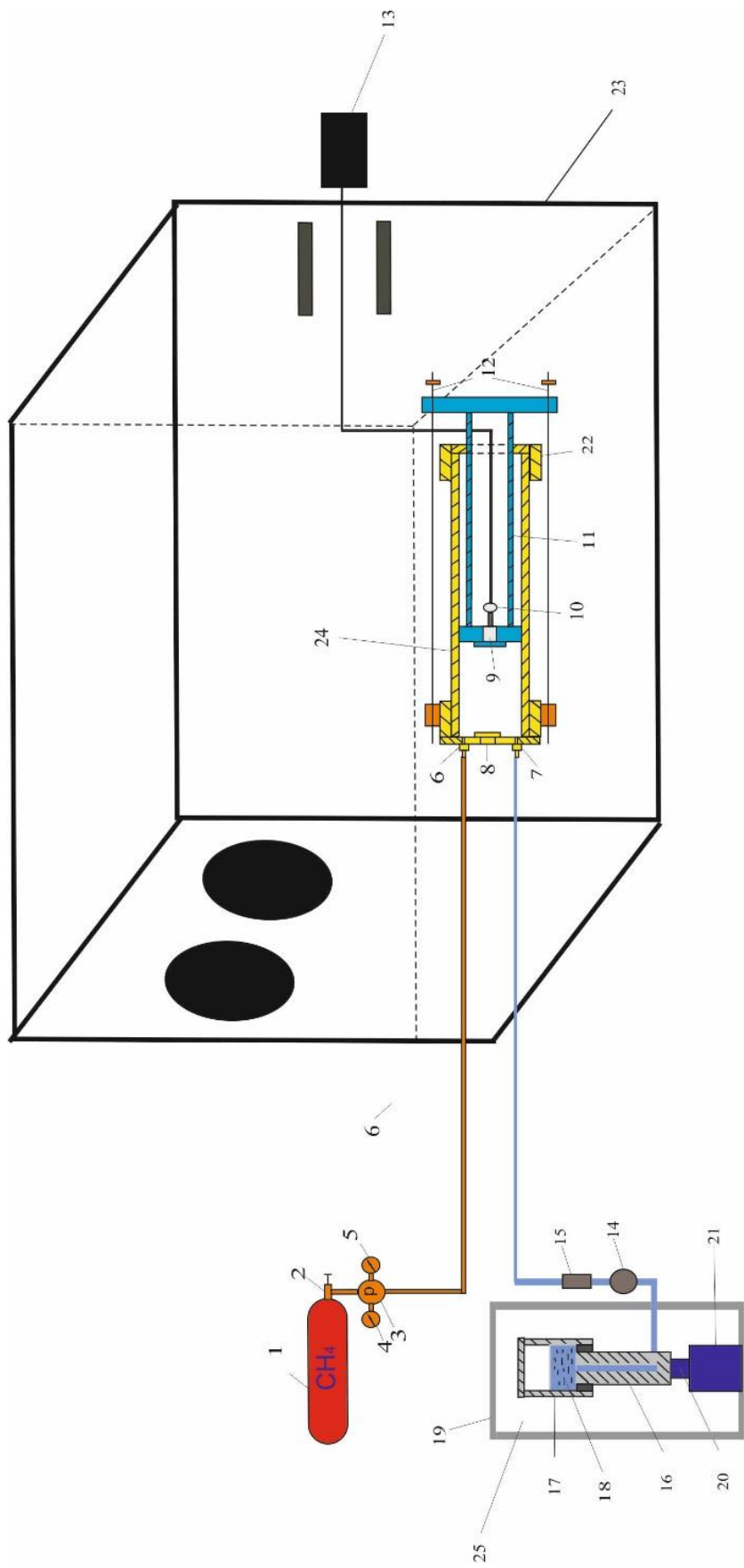


Рис. 2.2. Лабораторная установка НПО-5 для получения газовых гидратов: 1 – баллон с метаном; 2 – вентиль баллона; 3 – редуктор (регулируемый); 4 – манометр высокого давления; 5 – манометр низкого давления; 6 – штуцер ввода метана; 7 – штуцер ввода воды; 8 – прозрачное окно цилиндра; 9 – прозрачное окно штока; 10 – блок светодиодов; 11 – шток; 12 – стяжные болты с гайками; 13 – аккумулятор для питания светодиодной лампы; 14 – манометр давления воды; 15 – вентиль ввода регулировки подачи воды; 16 – шток агрегата давления воды; 17 – цилиндр агрегата давления воды; 18 – жесткая рама; 19 – шток гидродомкрата; 20 – корпус гидродомкрата с усилием до 50 атм (до 5 МПа); 21 – специальный прибор для формирования гидратов; 22 – манометр; 23 – корпус гидродомкрата; 24 – манометр; 25 – манометр

Таблица 2.2

Основные характеристики климатологической камеры «ILKA» КТК-3000

| | |
|-------------------------------------|------------------|
| Полезный объем камеры | 3 м ³ |
| Диапазон температур, °С | –60 ... +30 |
| Диапазон относительной влажности, % | 20 – 98 |

Камера позволяет проводить исследования в различных температурных режимах и с различной влажностью. Конструктивно в климатической камере можно выделить четыре основные части: рабочий объем, щит автоматического управления, холодильный агрегат и парогенератор.

Рабочий объем выполнен в виде шкафа с размещенными внутри теплообменниками для обеспечения режимов лабораторных испытаний. Камера имеет дверь со смотровым окном и систему защиты от обмерзания. Корпус камеры устанавливается на жесткую колесную раму из стального профиля. Для предотвращения самопроизвольного перемещения камеры во время работы на колесах имеются тормозные колодки.

Холодильный агрегат выполнен на съемной монтажной плите, находящейся внутри рамы. Снаружи агрегат закрыт кожухами, обеспечивающими свободный доступ воздуха для охлаждения устройств холодильной машины.

Рядом с открывающейся дверью камеры, т.е. на ее рабочем объеме, устанавливается щит автоматического управления, в котором располагается основное электрооборудование и элементы автоматики.

Проведение экспериментов проходит следующим образом: в холодильной камере 23 помещается специальный прибор для формирования газовых гидратов 24. Полезный объем специального прибора может изменяться от 0,05 до 2 л. Исходя из того, что форма данного прибора является цилиндром, то его объем вычисляется по известной формуле: $V = \pi r^2 h$, где r – радиус цилиндра, h – высота цилиндра, которая может изменяться путем выдвижения штока поршня для изменения полезного объема прибора. С внешней стороны камеры устанавливается агрегат для подачи воды под давлением 25 и газовый баллон с

метаном 1.

В начале эксперимента шток 11 вставляется в прибор 24 до упора и закрепляется стяжными болтами с гайками. Параллельно монтируется агрегат 26: в шток агрегата давления воды 16 наливается определенное количество воды и он вставляется в цилиндр 17 на корпус гидродомкрата 21. Климатермокамера 23 приводится в рабочий режим с установлением температуры до нужного значения и в сеть включается светодиодная лампа 10.

С помощью раскочки гидродомкрата 21 в цилиндре 17 повышается давление до нужного значения. Открывается вентиль 15 и параллельно с ним открывается вентиль баллона 2, т.е. подача воды и газа в рабочий объем специального прибора 24 осуществляется параллельно.

Давление воды регулируется величиной выхода штока гидродомкрата (20), а давление газа – редуктором 3. Для определения давлений на газовом и водяном шлангах установлены манометры: 14 – для воды, 4 и 5 – для газа.

Газ и вода одновременно поступают в прибор 25 через штуцер ввода воды 7 и газа 6, отодвигая шток 11 до положения, регулируемого стяжными болтами с гайками 12. Вода и газ образуют водогазовую смесь, заполняющую пространство штока 11, которая при заданном давлении и температуре образует газовый гидрат. При этом достигается максимальный эффект увеличения скорости образования газогидрата, т.к. показатель активности взаимодействия молекул газа с молекулами воды достигает своего наивысшего значения.

Процесс образования газовых гидратов наблюдается визуальным путем через прозрачное окно 8. Также существует возможность видеонаблюдения за процессом гидратообразования с помощью настольного компьютера и видеокамеры.

Для регистрации параметров процесса строится таблица (табл. 2.3), отражающая следующие показания: время начала процесса гидратообразования, время окончания эксперимента, временной интервал между замерами, изменение температуры в камере (если меняется), изменение давления газа и воды во

времени. Показания записываются каждые 30 мин. При этом на компьютере регистрируются фотоснимки процесса, происходящего в приборе каждые 30 с либо каждую минуту. Фотоснимки дают возможность визуально оценить на какой стадии формирования находится газовый гидрат и при необходимости изменить термобарические параметры процесса.

Таблица 2.3

Технологические параметры проведения эксперимента

| Время | 10:00 | 11:30 | 12:00 | 12:30 | 13:00 | 13:30 | 14:00 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Давление, МПа | 1,5 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Температура, °С | 3,2 | 3,5 | 4,3 | 5,6 | 6,7 | 7,3 | 8,0 |

Фото различных модификаций лабораторной установки представлены на рис. 2.3.

В результате смешивания воды с газом при заданных термобарических параметрах происходит фазовый переход, описываемый уравнением $CH_4 + H_2O = CH_4 \cdot H_2O$, при котором молекулы газа метана проникают в молекулы воды под определенным давлением и температурой, что обуславливает образование газовых гидратов. При этом распыление водяного потока способствует ускорению образования газового гидрата, т.к. молекулы газа молекулы воды быстрее перемешиваются с молекулами газа. Газогидраты начинают образовываться на границе контакта воды с газом и постепенно заполняют весь объем емкости.

а*б**в**г*

Рис. 2.3. Лабораторная установка по получению газовых гидратов:
а – НПО-1; *б* – НПО-2; *в* – НПО-3; *г* – НПО-4 на основе
 климатологической камеры «ИЛКА» КТК-3000

2.3. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на скорость образования газовых гидратов из метана угольных шахт

Главной проблемой возникающей при создании газовых гидратов является фактор времени. Поэтому ведется множество исследовательских работ по интенсификации процесса образования газовых гидратов. Следовательно, главной целью исследований являлись закономерности образования газовых гидратов из газовой смеси различного состава, учитывая фактор времени.

В экспериментальном изучении кинетики гидратообразования существуют два принципиально отличающихся направления: первое, когда исследования проводятся при отсутствии вынужденного перемешивания, т.е. подвод гидратообразующих компонентов происходит в результате диффузии, а отвод выделяющегося при фазовом переходе тепла по законам теплопроводности; и второе (динамический режим), когда влияние диффузии и теплопроводности снимается путем перемешивания вещества. Достоинством первого направления является возможность исследования процесса гидратообразования на этапе зарождения центров кристаллизации, а также возможность проведения визуальных наблюдений и кинетико-морфологических исследований.

К первому направлению относятся исследования, в ходе которых установлено, что: скорость образования центров кристаллизации на поверхности свободной воды в зависимости от степени переохлаждения имеет колоколообразный характер с максимумом, зависящим от величины давления [52]. Оценка времени перехода ледяного шарика в гидрат при предположении о том, что кинетика гидратообразования определяется скоростью диффузии газа через гидрат, дает величину такого же порядка, что позволяет утверждать, что:

1) на поверхности льда в присутствии газа возникают зародыши гидратов, на которых вследствие того, что давление паров воды над гидратом меньше, происходит конденсация паров воды, образующихся в результате сублимации

ледяных кристалликов, и переход ее в гидрат, пока весь лед не испарится и не перейдет в гидрат;

2) после образования на поверхности льда в присутствии газа зародышей гидратов, дальнейший переход льда в гидрат происходит в результате диффузии газа через образовавшийся слой гидрата – лимитирующим является последний.

В качестве вещества, ускоряющего процесс образования газовых гидратов было принято решение использовать поверхностно-активное вещество (ПАВ) – ДБ (дибутилфенол, обработанный окисью этилена).

Для исследования степени влияния ПАВ на процесс образования газовых гидратов было проведено несколько экспериментов с добавлением в воду ПАВ различной концентрации при температуре внутри газогидратного реактора +7...+10 °С и давлении 5 МПа. Количество добавляемого ПАВ и его влияние на время образования газового гидрата представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Количества добавляемого ПАВ и его влияние на время образования ГГ

| Количество ПАВ, мл | Время образования ГГ, мин |
|--------------------|---------------------------|
| 0,3 | 220 |
| 0,5 | 200 |
| 1 | 100 |
| 2 | 50 |
| 3 | 20 |
| 4 | 35 |
| 5 | 50 |
| 6 | 90 |
| 7 | 120 |
| 8 | 200 |

Результаты данных экспериментов представлены в табл. 2.4 и на рис. 2.4 – 2.6.

На рис. 2.4 представлена зависимость времени образования газового гидрата от количества добавляемого ПАВ в диапазоне от 0,3 до 3 мг/л воды.

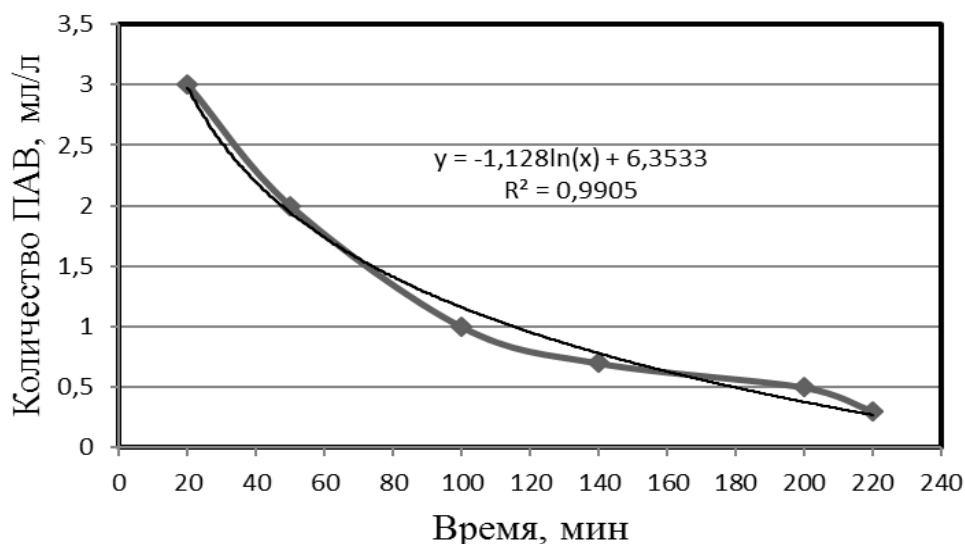


Рис. 2.4. Зависимость времени образования ГГ при количестве добавляемого ПАВ от 0,3 до 3 мг/л воды

Из рис. 2.4 видно, что при количестве ПАВ 3 мг/л воды скорость гидратообразования является максимальной и равна 20 минутам. Концентрация ПАВ менее этого значения имеет меньшее влияние на скорость реакции. Так, при 0,1% ПАВ гидрат образуется примерно за 100 мин, при 0,2% – за 45 мин. Причем изменение требуемого для образования газогидрата времени от количества добавляемого ПАВ происходит по логарифмической зависимости – $t = -1,128\ln(n) + 6,3533$, где де t – время образования газогидрата, мин; n – количество добавляемого поверхностно-активного вещества, мг/л.

Рис. 2.5 представляет собой результаты создания газовых гидратов при добавлении ПАВ от 4 до 9 мг/л.

Из рис. 2.5 очевидно, что при количестве ПАВ 4 и более, кинетика процесса замедляется и при концентрациях более 9 мг/л создание газовых гидратов не является целесообразным в плане промышленного применения данного способа интенсификации, т.к. время создания газовых гидратов составляет более трех часов. Связь между количеством ПАВ и временем гидратообразования в данном случае также описывается логарифмической зависимостью –

$t = 2,4498 \ln(n) - 4,7421$, где t – время образования газогидрата, мин; n – количество добавляемого поверхностно-активного вещества, мг/л.

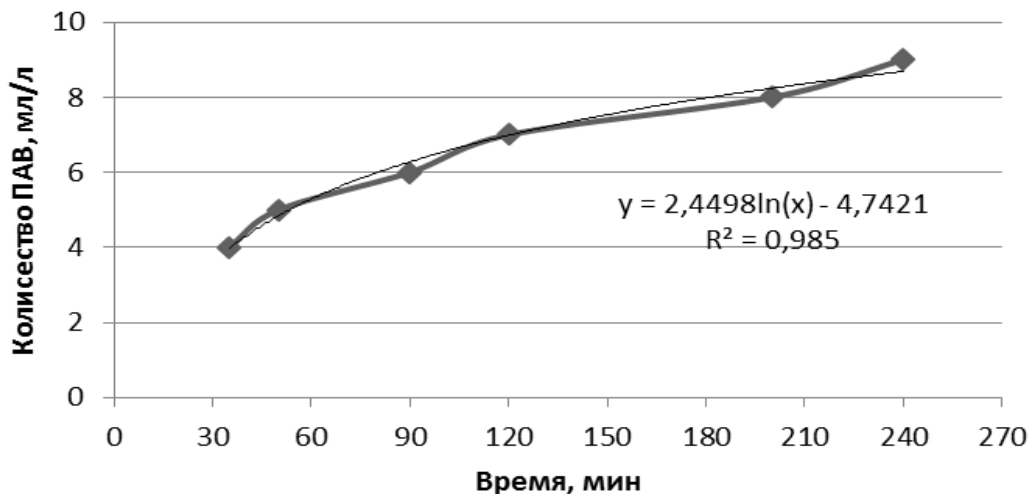


Рис. 2.5. Зависимость времени образования газовых гидратов от количества добавляемого ПАВ в диапазоне от 4 до 9 мг/л воды

На рис. 2.6 представлена общая зависимость скорости образования газовых гидратов от количества добавляемого ПАВ.

Зависимость, представленная на рис. 2.6, описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} 0,3 \leq \text{ПАВ} \leq 3; \\ t = -1,128 \ln(n) + 6,3533; \\ 4 \leq \text{ПАВ} \leq 8; \\ t = 2,4498 \ln(n) - 4,7421, \end{cases} \quad (2.1)$$

где t – время образования газогидрата, мин; n – количество добавляемого ПАВ, мг/л.

Следовательно, пиком скорости образования газовых гидратов является добавления ПАВ количеством 3 мг на 1 л воды (0,3% количества воды), время образования газового гидрата при этом составило 20 минут. При образовании газового гидрата при тех же термобарических условиях: $P = 5$ МПа и

$T = +7...+10$ °С, но без добавления ПАВ, время образования гидрата составляет около 420 мин (7 ч). Т.е. результатом проведенных исследований стало значительное уменьшение времени образования газовых гидратов с 7 ч (без применения ПАВ) до 20 мин, что в 21 раз быстрее начального результата.

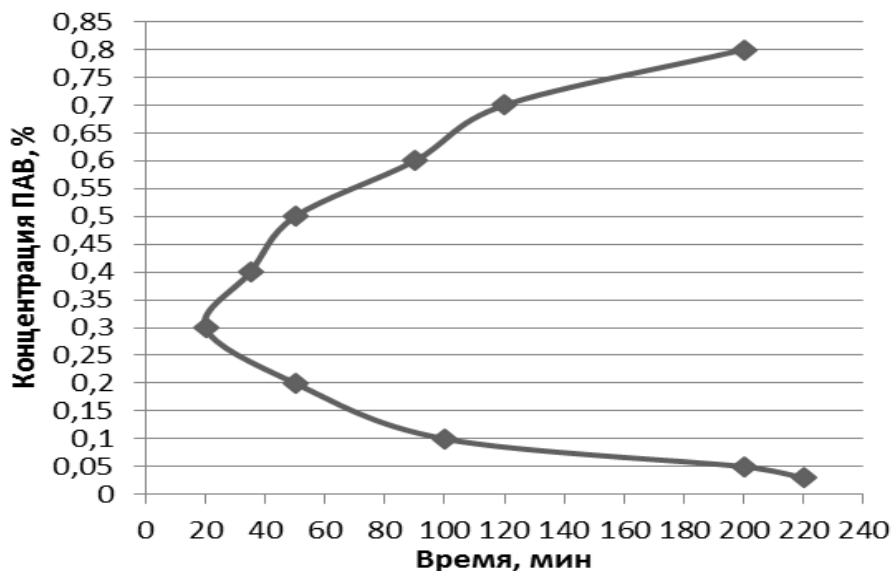


Рис. 2.6. Общая зависимость времени образования ГГ при концентрации добавляемого ПАВ от 0,01 до 0,9% при температуре $+7...+10$ °С и давлении 5 МПа

Также в результате лабораторных исследований была выявлена следующая зависимость: скорость образования газогидратов при количествах ПАВ 1 и 6 мл практически одинакова, похожая ситуация прослеживается при количествах 2 и 5 мл; 7 и 0,8 мл; 8 и 0,5 мл.

Т.е. проанализировав полученные результаты, очевидным фактом является то, что существует оптимальное значение количества добавляемого ПАВ на определенное количество воды, при котором скорость образования газового гидрата является максимальной. При добавлении ПАВ количеством превышающем оптимальное, скорость образования газогидрата начинает уменьшаться и при количестве ПАВ более 8 мл процесс образования становится невозможным, т.к. чрезмерное количества ПАВ растворенного в воде, по всей видимости, пре-

пятствует образованию центров кристаллизации газовых гидратов и, как следствие, выполняет функцию ингибитора, т.е. замедляет процесс гидратообразования, не давая образовываться кристаллическим решеткам гидрата.

Применяемое ПАВ – вязкая маслообразная жидкость темно-желтого цвета, со слабым своеобразным запахом, хорошо растворяется в воде и образует обильную, стойкую пену [53].

Как известно, принцип действия любого ПАВ – это образование поверхностной пленки или поверхностного натяжения жидкости. Вот почему капля воды, отрываясь от водопроводного крана, старается принять форму шара — эта форма обладает минимальной поверхностью. Силы, вызывающие поверхностное натяжение, называют также силами на поверхности раздела, так как именно на поверхности капли существует раздел между жидкостью и другой средой, в нашем случае газом. Новый образованный поверхностный слой обладает особыми физико-химическими свойствами. При этом поверхностное натяжение воды уменьшается, так как мономолекулярный слой, покрывающий поверхность воды, обладает теперь более низкой энергией [54].

В данном случае система содержит жидкую среду (вода), газообразную (метан) и смачиватель пенного характера, поэтому модель предполагается следующая: через раствор (вода + смачиватель) подаются пузырьки метана. Количество пузырьков газа в растворе достигает десятков тысяч миллиардов в одном кубическом метре. При проведении процесса гидратации необходимо, чтобы пузырьки газа были покрыты пленкой раствора не позволяющей им выйти из системы (рис. 2.7). При отсутствии такой пленки пузырьки газа, выходящие из раствора, сразу же лопаются.

Пузырьки метана, выходящие на поверхность раствора, без применения ПАВ существуют тысячные доли секунды, а с ПАВ не лопаются в течение секунды. Это достигается снижением поверхностного натяжения воды под действием поверхностно-активных веществ – вспенивателей от 72,8 до 70 эрг/см, т.е. на 2 – 3 эрг/см² [111].

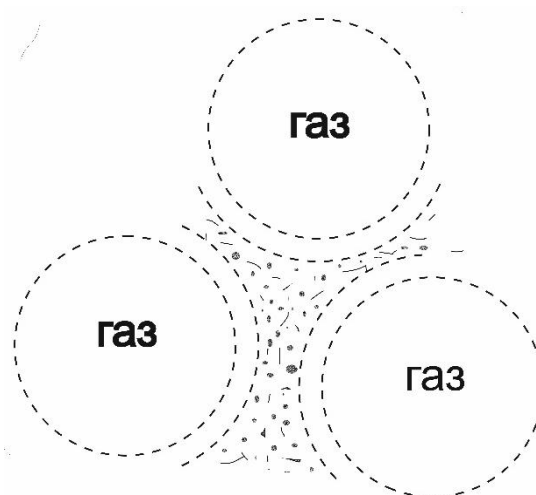


Рис. 2.7. Схема распределения элементов системы
«газ – раствор (вода + ДБ)»

ПАВ с водой не только образуют прочные адсорбционные пленки на границе раствор-газ и повышают стабильность пузырьков газа, но и увеличивают вероятность зарождения пузырьков критически важного размера. При растворении в воде большой органической молекулы, ее приходится, как бы насильно втиснуть ее в «водную решетку», разрушив множество химических связей. Это энергетически невыгодно. Вот почему ПАВ не растворяется в воде, как бы выталкивается из нее. Интересная ситуация возникает при применении смачивателя ДБ. В зависимости от концентрации молекул в воде может наблюдаться следующая цепочка событий.

Для того, чтобы детально рассмотреть и обосновать столь радикальное ускорение процесса гидратообразования с помощью добавления ПАВ, предлагается рассмотреть структурную формулу (рис. 2.8):

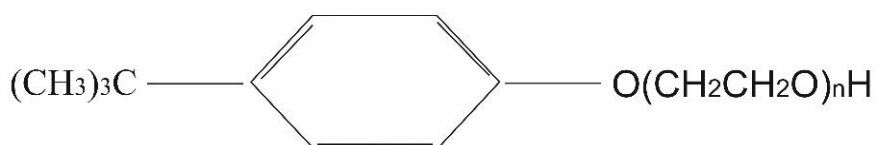


Рис. 2.8. Структурная формула применяемого ПАВ,
где n – в среднем равно 7

При проведении реакции гидратообразования в присутствии ДБ происходит внедрение молекул газа в систему по механизму «гость – хозяин». Вхождение нейтральных молекул метана в пустоты энергетически выгоднее соседствовать друг с другом. Притягивающиеся друг к другу диполи воды образуют при этом некоторое подобие подвижной кристаллической решетки, в которой молекулы не зафиксированы на своих местах, но все-таки достаточно тесно связаны друг с другом. В такую тесную «решетку» незаряженная молекула (метан) – «гость» войти не может, ее туда просто впускают «хозяева» мицеллы ДБ.

Пустоты, присущие льду, а также поведение ДБ, как смачивателя с одной стороны, и как структурообразователя с другой приводят к образованию газовых гидратов. Они приобретают форму цилиндров, тесно уложенных рядом и в сечении образующих упаковку в виде шестиугольников [55].

Таким образом, выяснилось, что группа $O(CH_2CH_2)_nH$ структурирует воду в шестичленный цикл (образовывая шестигранную форму), тем самым кристаллизуя ее, и, как следствие, ускоряя образование газовых гидратов (рис. 2.9). Т.е. данный ПАВ способствует образованию структуры водного каркаса – «хозяина», в который в последствии входят молекулы газа, образуя тем самым газовый гидрат.

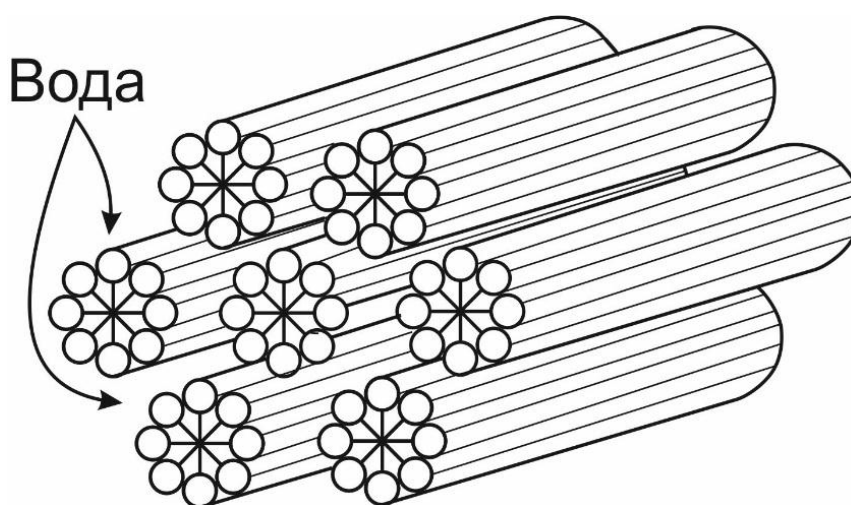


Рис. 2.9. Структурирование воды поверхностно-активным веществом

Причем, важным фактом является то, что при использования ПАВ в недостаточном количестве, структурирование воды не происходит, т.к. молекулы ДБ покрывают только часть площади молекул воды и, соответственно, ее не структурируют. При избыточном количестве ДБ количество мицелл (ядра со стабилизирующей оболочкой) будет увеличиваться до тех пор, пока они не начнут слипаться, т.к. воды становится недостаточно, чтобы омывать сферические мицеллы. В таком случае пятиугольное строение раствора становится невозможным, и он приобретает форму стопки параллельных слоев, а вода образует очень тонкие прослойки между слоями вещества. Для таких тонких прослоек воды еще вполне достаточно, и она играет роль смазки, позволяющей слоям легко скользить относительно друг друга.

Если мы еще уменьшим концентрацию воды, то ее будет уже так мало, что теперь мы имеем дело не с раствором ДБ в воде, а, скорее наоборот, вода растворена в них.

2.4. Обоснование возможности использования шахтной воды для интенсификации процесса гидратообразования

Как известно, для образования газового гидрата необходимо присутствие двух главных компонентов – пресной воды и газа. При этом также известно, что природные газовые гидраты образуются в морской среде из соленой морской воды. Поэтому, для реализации предлагаемого способа утилизации шахтного метана с помощью газогидратной технологии, предлагается использовать шахтную воду данного предприятия с разным минерализованным составом с целью исследования влияния состава шахтной воды на параметры образования газовых гидратов. Трудностью при использовании шахтной воды является ее минералогический состав.

При получении газогидратов с использованием минерализованной воды необходимо учитывать степень минерализации данной воды, что существенно изменяет термобарические условия образования газовых гидратов. Механизм

образования гидратов из минерализованной воды таков: при смешивании газа с водой образуется газовый гидрат, который не содержит соль, так как соль остается в растворе, потому как размеры ее молекул слишком велики и не вмещаются в полости, образованные молекулами воды.

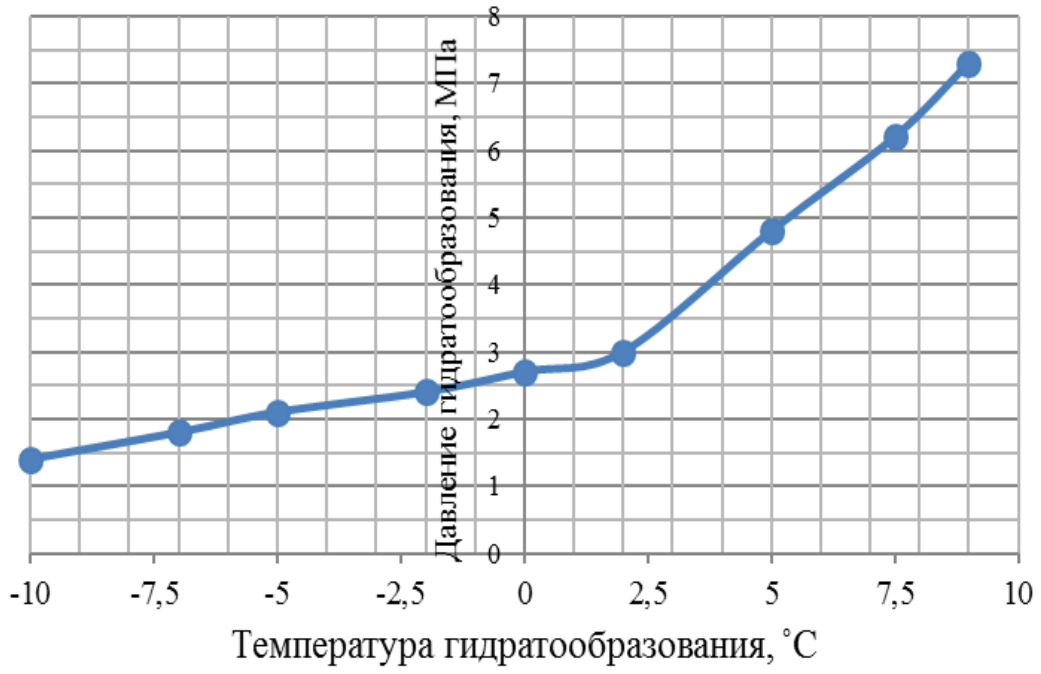
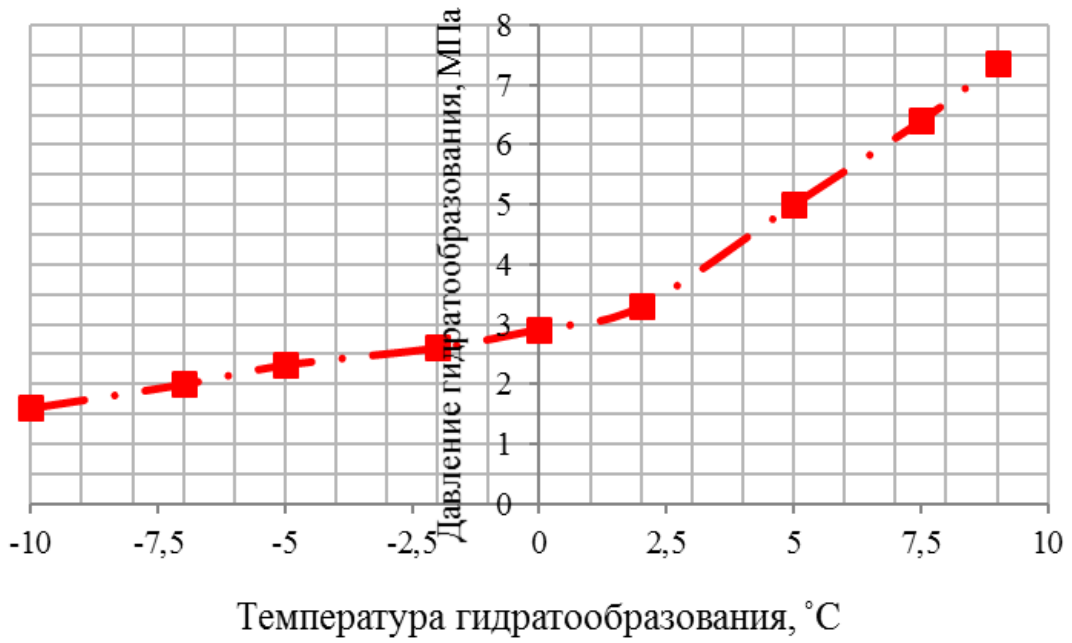
Для исследования степени влияния минерализованной воды на процесс гидратообразования применялась вода различного состава (табл. 2.5).

Таблица 2.5

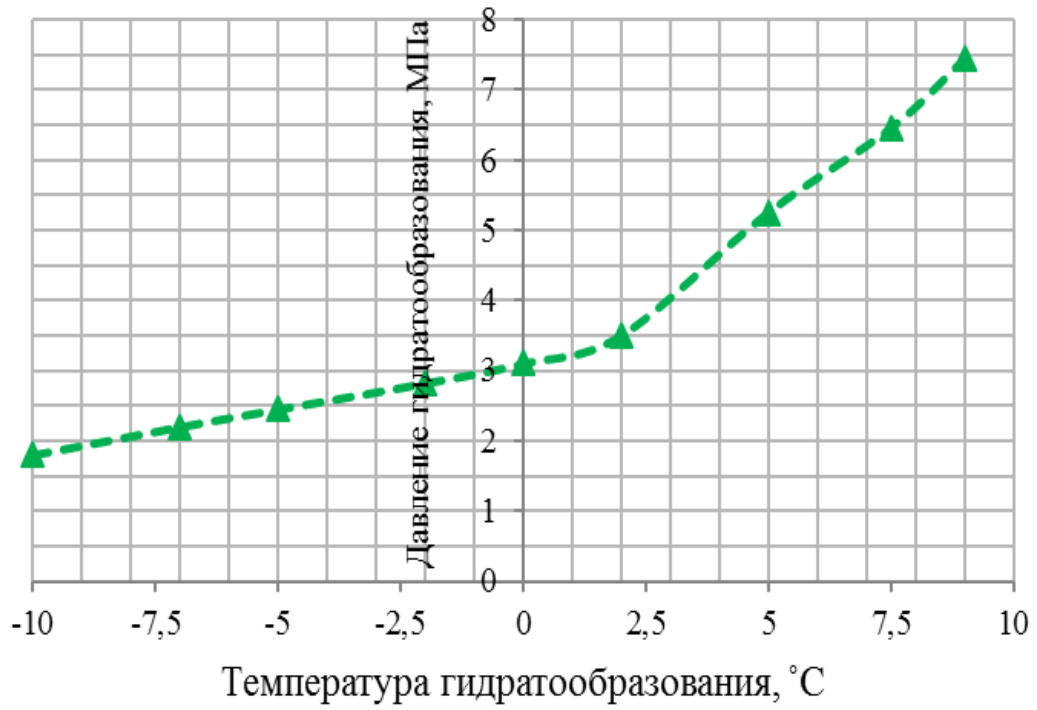
Химический состав применяемой минерализованной воды
для лабораторных исследований

| Номер смеси | Минерализация, мг/л | <i>K + Na</i> , мг/л | <i>Ca</i> , мг/л | <i>Mg</i> , мг/л | <i>Cl</i> , мг/л | <i>SO₄</i> , мг/л |
|-------------|---------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 0,3 | 0,5 | 2 | 2 | 0,2 |
| 2 | 10 | 0,5 | 1 | 3 | 5 | 0,5 |
| 3 | 15 | 0,5 | 3 | 3 | 3 | 6,5 |
| 4 | 20 | 0,5 | 2 | 2 | 10 | 5,5 |
| 5 | 25 | 1 | 3 | 5 | 6 | 10 |
| 6 | 30 | 0,5 | 1 | 3 | 15 | 10 |
| 7 | 35 | 1 | 3 | 4 | 12 | 15 |
| 8 | 40 | 1 | 3 | 3 | 20 | 13 |

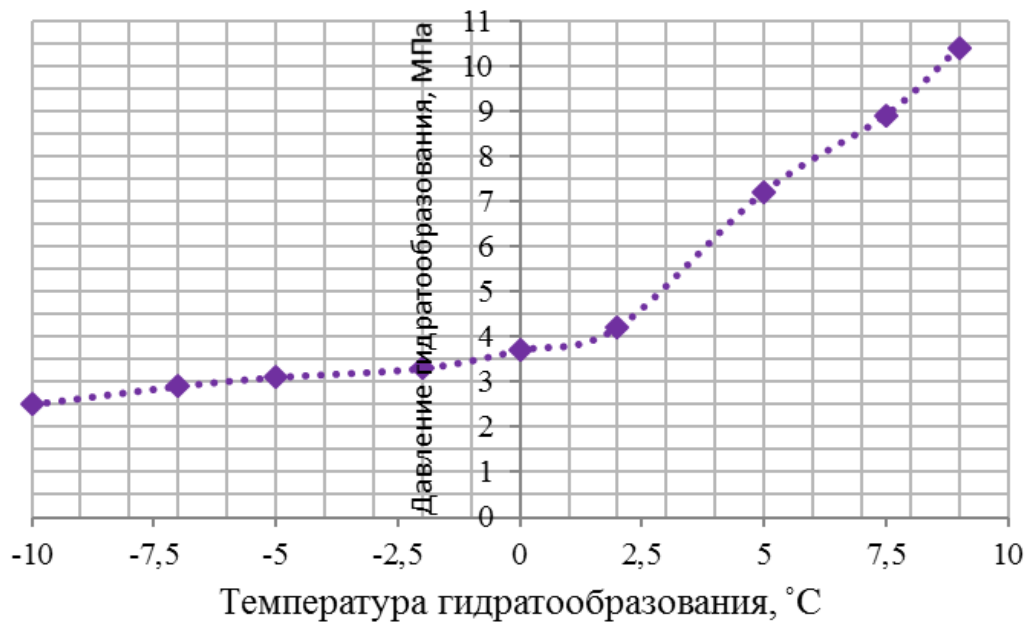
Во время проведения экспериментов применялся газ с концентрацией метана в среднем 95% и минерализованная вода с общей минерализацией от 5 до 40 г/л. В результате было использовано 8 образцов воды. Результаты исследований с каждым образцов воды приведены на рис. 2.10.

a*б*

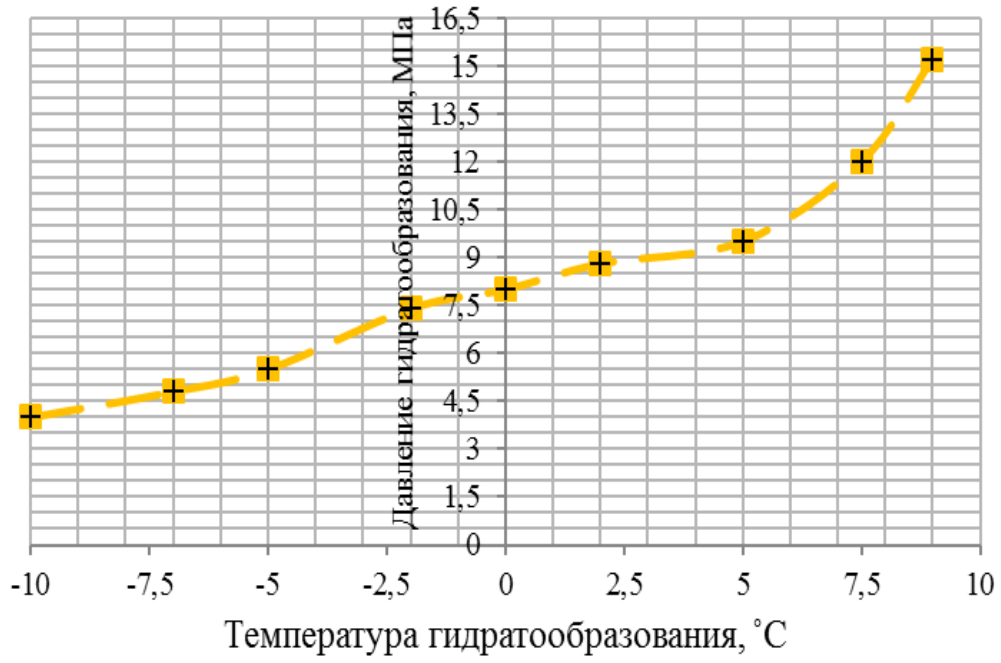
6



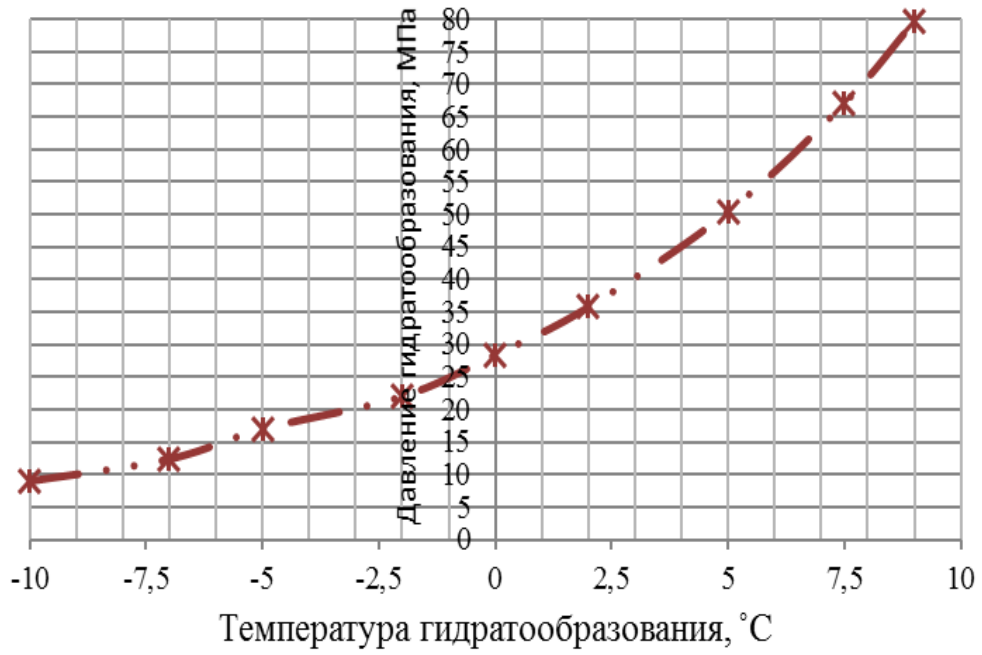
2



d



e



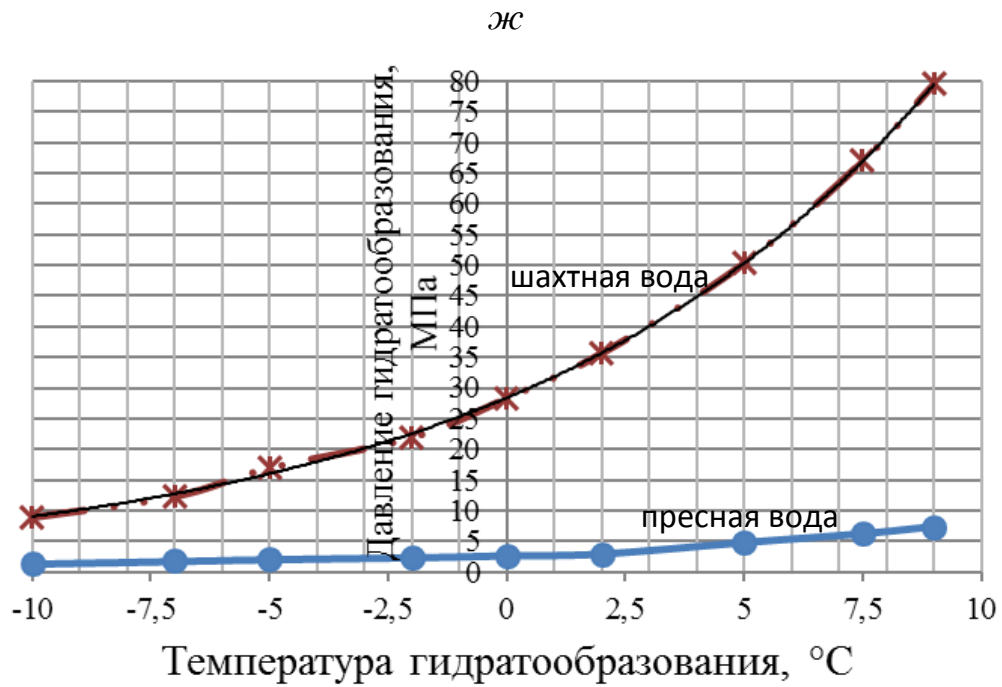


Рис. 2.10. Сравнение термобарических параметров формирования газогидрата с использованием воды: *а* – использование пресной воды; *б* – добавление 5 г солей; *в* – 10 г солей; *г* – 20 г солей; *д* – 30 г солей; *е* – 40 г солей; *жс* – обобщающий график (пресная вода и 40 г солей)

Из выше представленных рисунков, очевидно, что присутствие в воде минеральных солей сдвигает равновесные условия гидратообразования в сторону более высоких давлений. Причем, самое существенное увеличение нужного для образования гидрата давления происходит при добавлении в воду солей от 20 до 40 г. Так, при температуре -2°C и добавлении 20 г солей давление нужное для образования газового гидрата составляет 3,3 МПа, и при той же температуре при добавлении 30 г солей, давление увеличивается до 7,4 МПа, а при добавлении 40 г – до 22 МПа. Полученные результаты создания газовых гидратов при добавлении большого количества солей в воду описываются по экспоненциальной зависимости $P = 28,39e^{0,1144t}$ с точностью аппроксимации $R^2 = 0,989$, где P – давление, МПа; t – температура, $^{\circ}\text{C}$.

Начиная с температуры 0 °С и при добавлении 40 г солей на имеющемся оборудовании не удалось создать ГГ, т.к. максимально возможного давления создаваемого в реакторе – 25 МПа оказалось недостаточно для создания ГГ при таком количестве солей и температуре. Следовательно, учитывая экспоненциальную зависимость, по которой происходит увеличение давления, задача определения его величины для температур в диапазоне от 0 до +9 °С при добавлении 4% ПАВ была выполнена расчетным путем. Таким образом, учитывая полученные расчетные данные: 28,4 МПа (при 0 °С) и до 79,5 МПа (при +9 °С), очевидно, что создание таких высоких давлений является технически невыполнимым заданием, беря во внимание экономическую целесообразность предлагаемой технологии.

Проанализировав диапазон изменений давления при добавлении различного количества солей в воду, можно сделать следующий вывод: разница давлений при добавлении 5 и 10 г солей составляет в среднем 0,23 МПа; между 10 и 20 г – 0,7 – 2,5 МПа; между 20 и 30 г – 1,5 – 4,5 МПа; между 30 и 40 г – 5 – 20 МПа.

Феномен резкого увеличения давления образования ГГ при большом количестве добавленных солей можно объяснить тем, что при добавлении в водный раствор солей, они впитывают в себя определенное количество воды, уменьшая тем самым количество воды доступной для реакции с газом. Т.е. с увеличением количества добавленных солей, не имеющих октаэдрическую структуру, количество воды нужной для реакции с газом уменьшается.

2.5. Обоснование технологических параметров гидратообразования из метана дегазационных скважин угольных шахт

Благодаря основным выводам, которые были получены на предыдущих этапах исследований, были оптимизированы исходные условия с целью возможности интенсификации процесса гидратообразования из метана дегазационных скважин. В связи с этим, проведение экспериментальных

исследований велось по трем вариантам:

- 1 вариант – свободное смешение в реакторе газа и воды;
- 2 вариант – перемешивание водогазовой смеси;
- 3 вариант – перемешивание водогазовой смеси в магнитном поле.

1 вариант: в реакторе было задано давление 2 МПа, задан температурный режим в диапазоне от +0,5 до +4 °С (табл. 2.6), технологически было осуществлено свободное смешение в реакторе газа и воды. Первые признаки гидратообразования были обнаружены при +0,5 °С через 6,1 ч.

Таблица 2.6

Параметры образования газовых гидратов по 1 варианту

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ |
|---------------------|---------------|
| +0,5 | 6,1 |
| +1 | 6,3 |
| +1,5 | 6,5 |
| +2 | 7,0 |
| +2,5 | 7,4 |
| +3 | 8,0 |
| +3,5 | 8,4 |
| +4 | 9,0 |

2 вариант: в реакторе было задано давление 2 МПа, задан температурный режим в диапазоне от +0,5 до +4 °С (табл. 2.7), технологически было проведено интенсивное перемешивание водогазовой смеси. Первые газовые гидраты были зафиксированы при +0,5 °С уже через 4 ч.

Отмечено явное ускорение процесса гидратообразования, что свидетельствует об управляемости этого процесса.

3 вариант: при том же давлении (2 МПа) и при тех же температурах (для чистоты эксперимента) было осуществлено перемешивание водогазовой смеси в магнитном поле. Зарождение центров кристаллизации при всех тех же параметрах началось через 2 ч (табл. 2.8).

Таблица 2.7

Параметры образования газовых гидратов по 2 варианту

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ |
|---------------------|---------------|
| +0,5 | 4,0 |
| +1 | 4,2 |
| +1,5 | 4,6 |
| +2 | 5,1 |
| +2,5 | 5,6 |
| +3 | 6,0 |
| +3,5 | 6,2 |
| +4 | 6,5 |

Таблица 2.8

Параметры образования газовых гидратов по 3 варианту

| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ |
|---------------------|---------------|
| +0,5 | 2,0 |
| +1 | 2,2 |
| +1,5 | 2,5 |
| +2 | 2,8 |
| +2,5 | 3,2 |
| +3 | 3,6 |
| +3,5 | 3,9 |
| +4 | 4,2 |

Таблица 2.9

Параметры образования газовых гидратов по трем вариантам

| Вариант 1 | | Вариант 2 | | Вариант 3 | |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{ч}$ |
| +0,5 | 6,1 | +0,5 | 4,0 | +0,5 | 2,0 |
| +1 | 6,3 | +1 | 4,2 | +1 | 2,2 |
| +1,5 | 6,5 | +1,5 | 4,6 | +1,5 | 2,5 |
| +2 | 7,0 | +2 | 5,1 | +2 | 2,8 |
| +2,5 | 7,4 | +2,5 | 5,6 | +2,5 | 3,2 |
| +3 | 8,0 | +3 | 6,0 | +3 | 3,6 |
| +3,5 | 8,4 | +3,5 | 6,2 | +3,5 | 3,9 |
| +4 | 9,0 | +4 | 6,5 | +4 | 4,2 |

По результатам множества экспериментов, для наглядности были построены следующие графики (рис. 2.11 – 2.13).

Для наглядности, полученные в ходе лабораторных исследований результаты по трем вариантам экспериментов, были сведены в обобщающую табл. 2.9, и, соответственно, построен обобщающий график (рис. 2.14), показывающий изменение интервала времени гидратообразования при различных вариациях параметров процесса получения газовых гидратов.

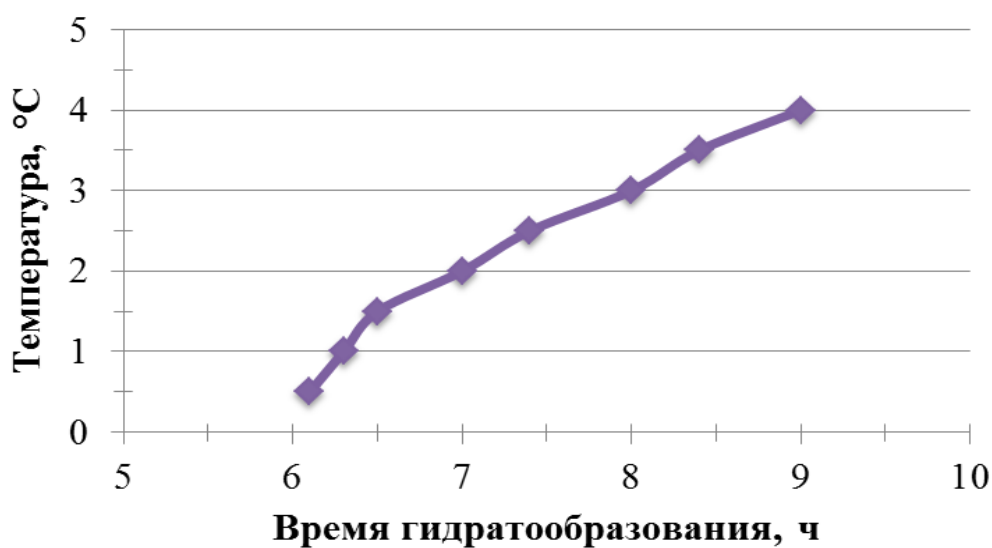


Рис. 2.11. Периоды образования газовых гидратов по 1 варианту

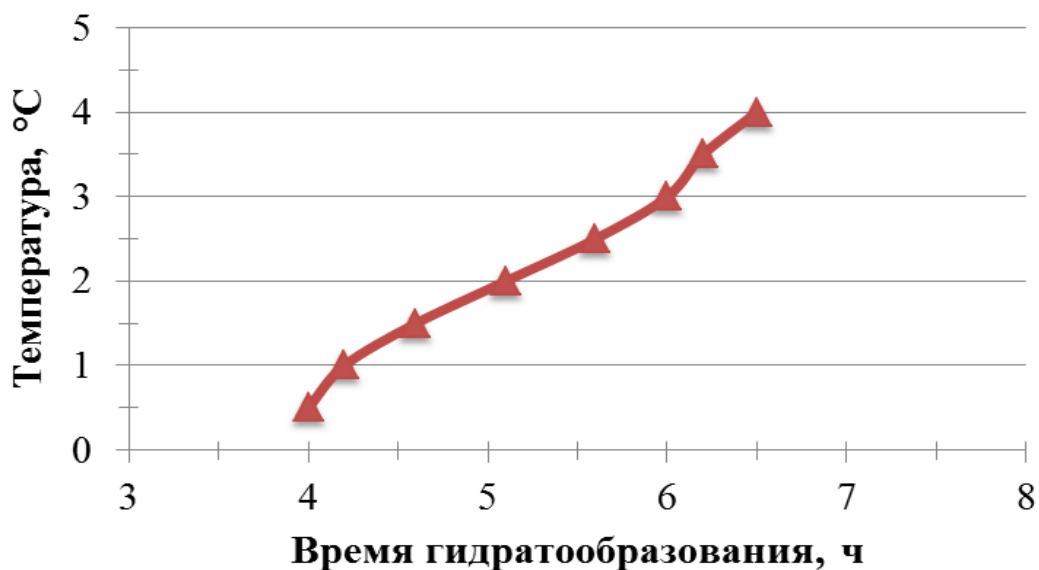


Рис. 2.12. Периоды образования газовых гидратов по 2 варианту

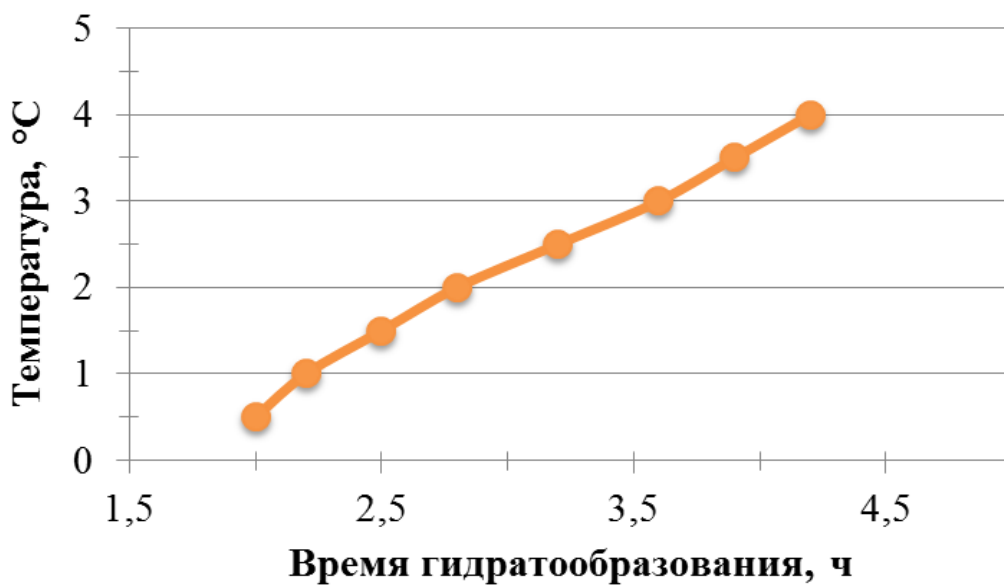


Рис. 2.13. Периоды образования газовых гидратов по 3 варианту

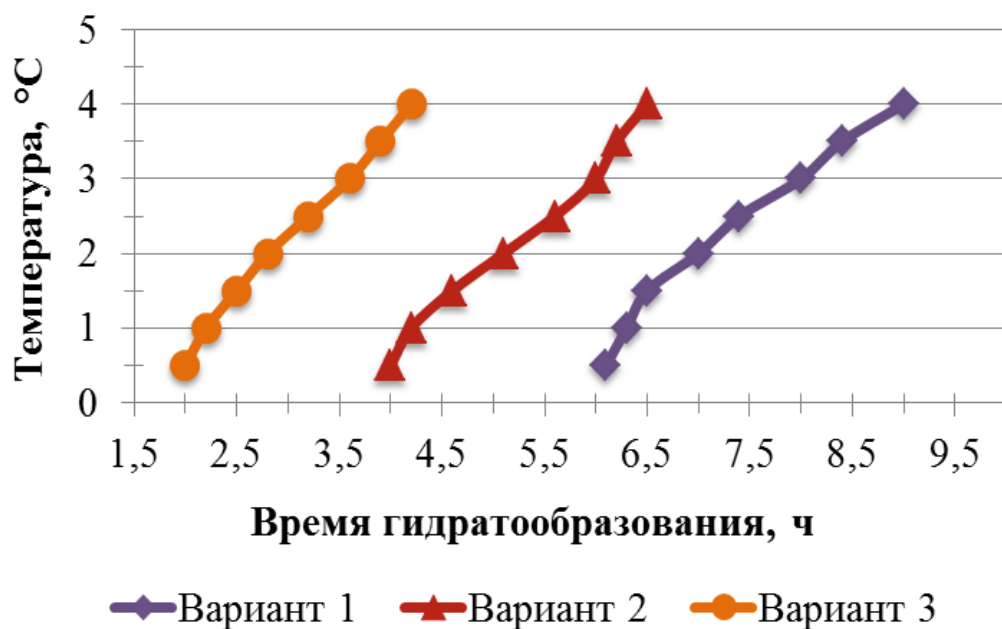


Рис. 2.14. Периоды образования газовых гидратов по трем вариантам

Выводы

1. Закономерность изменения скорости образования газовых гидратов при изменении количества добавляемого ПАВ описывается параболической зависимостью с оптимальным значением ПАВ 3 мг/л воды, что обеспечивает самую высокую скорость гидратообразования – 20 мин, по сравнению с 48 ч без применения ПАВ;

2. В результате лабораторных исследований и математической обработке полученных данных, была составлена система уравнений, позволяющая прогнозировать скорость образования газовых гидратов в зависимости от количества добавляемого ПАВ в диапазоне от 3 до 9 мг/л;

3. Закономерность изменения скорости образования газовых гидратов от количества солей в воде описывается линейной зависимостью при добавлении от 5 до 40 г/л воды, причем давление увеличивается в 10 раз, а время гидратообразования – в 2,5 раза;

4. Доказано, что доведение газовой смеси до пенного состояния дает возможность в несколько раз увеличить поверхности соприкосновения капель воды и газа. При вспенивании газа в жидкости образованные газовые пузырьки покрываются гидратной пленкой, на поверхности которой в последующем начинается рост самих кристаллогидратов. Причем, количество воды, участвующей в процессе гидратообразования, минимально, что является положительным фактором и улучшает качество готового конечного продукта.

5. Разработана методология интенсификации процесса гидратообразования, основанная на использовании магнитных полей. Поскольку в магнитном поле происходит разрушение молекулы воды на кислород и водород, то появившиеся свободные водородные ионы более интенсивно связывают молекулы газа, тем самым ускоряя процесс начала зарождения газовых гидратов.

РАЗДЕЛ 3

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЗАМЕНЫ МЕТАНА НА УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ В ГАЗОГИДРАТНОМ ОБРАЗОВАНИИ

3.1. Исследования процесса образования искусственного метанового гидрата и гидрата углекислого газа

Образование гидрата метана и углекислого газа происходит при разных термобарических параметрах и за разный промежуток времени. Для обоснования данного феномена предлагается провести анализ физических, химических, механических и термодинамических свойств данных газов.

Из информации представленной в литературных источниках, известно, что для образования газового гидрата из газа CO_2 требуются более низкие значения давления и температуры [56, 57, 58, 59].

Данный научный факт обусловлен различием в плотности данных двух газов: плотность углекислого газа при нормальных условиях составляет $\rho_{CO_2} = 1,97 \text{ кг/м}^3$, плотность метана при таких же условиях равна $\rho_{CH_4} = 0,66 \text{ кг/м}^3$. Т.е. плотность CO_2 в три раза выше плотности CH_4 .

Разница в плотности этих газов объясняется строением и размерами их молекул (рис. 3.1).

Из рис. 3.1 видно, что молекула метана имеет форму тетраэдра, а молекула CO_2 – структуру, состоящую из множества плоских полос, которые плотно упаковываются друг над другом, образуя молекулу углекислого газа. Т.е. если ввести понятие коэффициента упаковки молекул, то данный показатель является выше в газе CO_2 , чем у метана. Следовательно, плотность углекислого газа является выше, чем у метана.

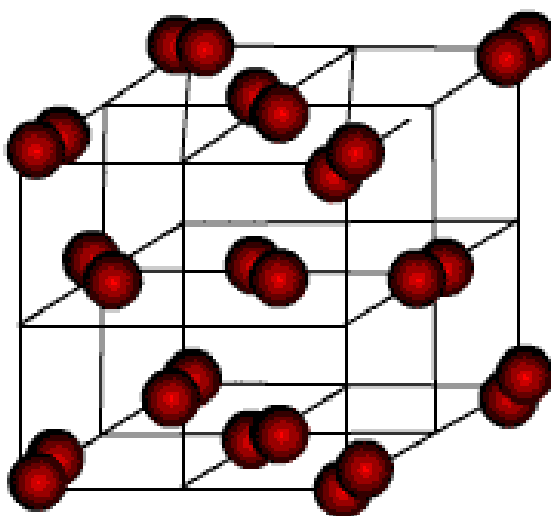
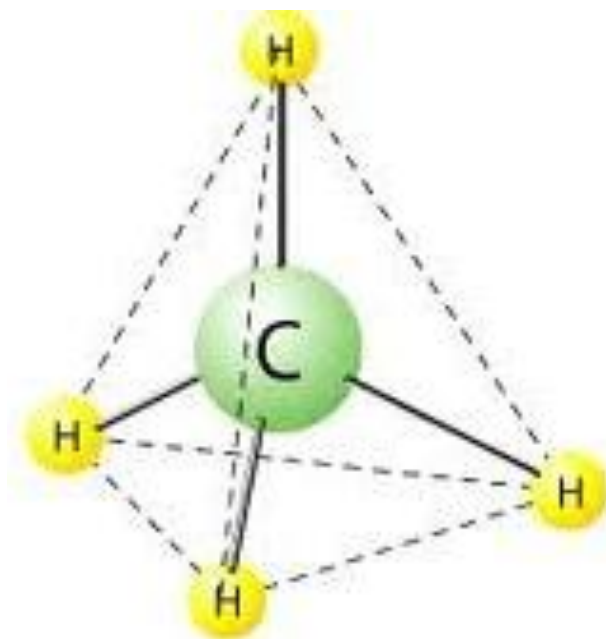


Рис. 3.1. Строение молекулы метана – тетраэдр (слева) и молекулы CO_2 (справа)

Молярная масса CO_2 равна $M_{CO_2} = 44,0095$ г/моль, а молярная масса CH_4 равна $M_{CH_4} = 16,04$ г/моль, что также почти в 3 раза выше молярной массы метана – 16,04 г/моль. А так как молярная масса углекислого газа в 3 раза больше метана, то в перерасчете на граммы получаем следующее соотношение: 1 моль CH_4 весит 16 г, а 1 моль CO_2 весит 44 г. Данное соотношение является существенным фактором, который нужно учитывать при замещении метана углекислым газом. При замещении этих двух газов будет происходить обмен определенного количества одного вещества – CH_4 на такое же количество другого вещества – CO_2 . Следовательно, учитывая разный вес порций этих газов, выходит, что масса закачиваемого CO_2 будет, как минимум, в 2,5 раза больше высвобожденного метана. Это теоретическое умозаключение впоследствии было подтверждено результатами лабораторных исследований по замещению метана на углекислый газ.

Также важной характеристикой любого вещества является его пористость. Исходя из определения пористости, а в нашем частном случае рассматривается пористость газового гидрата, то пористость гидрата рассматривается как объем его пор в единице объема самого образца гидрата. Предполагается, что поры в газовом гидрате заполнены газом и, следовательно, пористость газового гидрата является объемом газа в гидрате при его равновесных условиях. Известно, что при стабильных условиях существования газового гидрата, в 1 м^3 этого вещества находится: $V_{H_2O} = 0,75 \text{ м}^3$ воды и $V_{CH_4} = 0,25 \text{ м}^3$ газа.

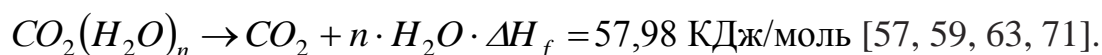
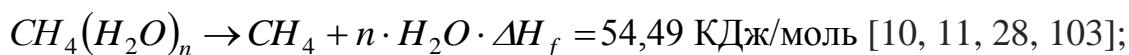
Следовательно, объем пор в 1 м^3 метанового газового гидрата равен значению $0,25 \text{ м}^3$ при равновесных условиях его существования. Т.е. коэффициент пористости метанового гидрата равняется $K_{II} = 0,25$. Данное умозаключение соответствует результатам полученным другими учеными [11, 12, 61].

Основываясь на предыдущем выводе, следует отметить, что при разработке месторождения метанового гидрата путем замены определенного количества метана на определенное количество углекислого газа, нужно ввести поня-

тие коэффициента насыщаемости природного газового гидрата газом CO_2 , при достижении которого, скорость замещения замедляется и в конечном итоге останавливается. В таком случае предполагается, что коэффициент насыщения природного гидрата газом CO_2 будет равен значению 2,5 – 3,0, т.к. депонируемое количество CO_2 будет в 2,5 – 3 раза больше добытого CH_4 , основываясь на предыдущих выводах. Т.е. в 1 м³ гидрата CO_2 будет находиться около 400 м³ углекислого газа.

Данный коэффициент предлагается использовать при математических расчетах технологических зависимостей процесса замены двух газов.

Решающим фактором при обосновании процесса замены CH_4 на CO_2 является то, что данная реакция является термодинамически благоприятной. Т.е. тепло, выделяемое при формировании гидрата CO_2 , имеет немного большее значение, чем количество тепла нужное для разложения гидрата CH_4 , что является исключительно благоприятным фактором при замене этих двух газов. Данный факт подтверждается следующими выражениями [62]:



В соответствии с принципом Ле Шателье, формирование газового гидрата является экзотермической реакцией. В частности, тепло, выделяемое при формировании одного моля гидрата CO_2 варьируется в пределах между $H_{CO_2-гид}^{\phi} = 57,7$ и $63,6$ КДж·моль⁻¹. Следует отметить, что 1 моль CO_2 гидрата весит $44 \text{ г} + n \cdot 18 \text{ г}$, где $n = 5,75$ [62, 63]. И наоборот, разложение гидрата является эндотермической реакцией, т.к. тепло нужно для разрушения кристаллической решетки. Тепло, поглощаемое во время разложения 1 моля метанового гидрата составляет $H_{CO_2-гид}^p = 52,7$ и $55,4$ кДж·моль⁻¹, при этом вес одного моля этого гидрата составляет $16 \text{ г} + n \cdot 18 \text{ г}$, где $n \sim 5,75$ [62, 63]. Таким образом, замещение этих двух газов является экзотермической цепной реакцией, т.к. реак-

ция замещения сама себя поддерживает за счет разницы в выделяемом и поглощаемом количестве тепла.

3.2. Макрофизическая модель фазовых переходов при замене газов в предварительно созданном метановом гидрате

Введение углекислого газа в метановый гидрат приводит к высвобождению метана и образованию гидрата углекислого газа, даже если термобарические параметры остаются в зоне стабильности существования гидрата CH_4 .

Во время замены двух газов вовлекаются несколько процессов, включая высвобождение тепла, перенос массы, изменение объема и, как уже отмечалось, выход газа.

Разность химического потенциала между CH_4 и CO_2 указывает, что замещение этих двух газов является термодинамически благоприятным [64, 65] и энергетически обоснованным.

Однако продолжительность реакции, и ее эффективность в реальных условиях определяется множеством факторов, таких как растворимость, зависящая от давления и температуры; относительная вязкость газа, проницаемость, разность плотности воды и углекислого газа; схема проникновения газа и удельная поверхность фазы гидрата, изменения в напряжениях.

Оба газа, как CH_4 , так и CO_2 образуют гидрат структуры I. Кристаллографическая структура состоит из двух маленьких клеток на каждые 6 больших. Стехиометрическая формула представляется такой: $6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$, т.е. максимум шесть молекул газа X в больших клетях плюс максимум две газовых молекулы Y в маленьких клетях, и 46 молекул воды [66]. Таким образом, молекулы газа составляют существенную молярную долю гидратной структуры – 15%.

Стехиометрическое соотношение (количество молекул воды на молекулы газа) часто отклоняется от теоретического значения: $n = 46/8 = 5,75$ для структуры гидрата №1.

В частности, упаковка молекулами CO_2 в маленьких клетях увеличивается с давлением, и стехиометрическое соотношение уменьшается с 6,6 при давлении 1,3 МПа и температуре 0 °С до величины около 5,75 при 4,5 МПа и температуре +10 °С [67].

Молекула CH_4 немного меньше молекулы CO_2 и легко вмещается в маленькие клетки. Следовательно, стехиометрическое соотношение составляет $n = 5,81 - 6,10$ [68]. В результате, стехиометрическое соотношение метанового гидрата менее чувствительно к изменению давления, чем у гидрата углекислого газа.

Размер отверстия (просвета) между молекулами воды, которые формируют лицевую сторону больших клетей, есть меньше, чем размер молекул обоих газов. Это наблюдение приводит к выводу, что клеть гидрата должна разделяться, чтобы выпустить молекулу CH_4 перед тем, как она может заключить в себе молекулу CO_2 . Например, молекула азота N_2 меньше молекулы CO_2 и более легко входит в маленькие клетки гидрата первой структуры. Это объясняет высокую эффективность замены CH_4 , которая достигается при использовании смеси CO_2 и N_2 в гидратной системе CH_4 структуры I [69].

Для более детального понимания процесса замены метана на углекислый газ в предварительно созданном гидрате метана на физическом уровне представляются несколько схематических рисунков (рис. 3.2, *a - г*) [70].

Рис. 3.2, *a* представляет собой систему из метанового гидрата, воды и свободного газа при равновесных термобарических параметрах. Далее (рис. 3.2, *б*) в газовый гидрат за счет диффузии подается углекислый газ, который за счет своих физических свойств описанных выше, образует гидрат углекислого газа в нижней части метанового гидрата. Таким образом, на данном этапе образуется стабильная система из двух газовых гидратов: метана и углекислого газа. По мере роста гидрата углекислого газа (рис. 3.2, *в*) метан в свободном состоянии вытесняется из системы. Процесс продолжается до того момента, когда практически все пространство изначального гидрата метана заполнится гидратом углекислого газа.

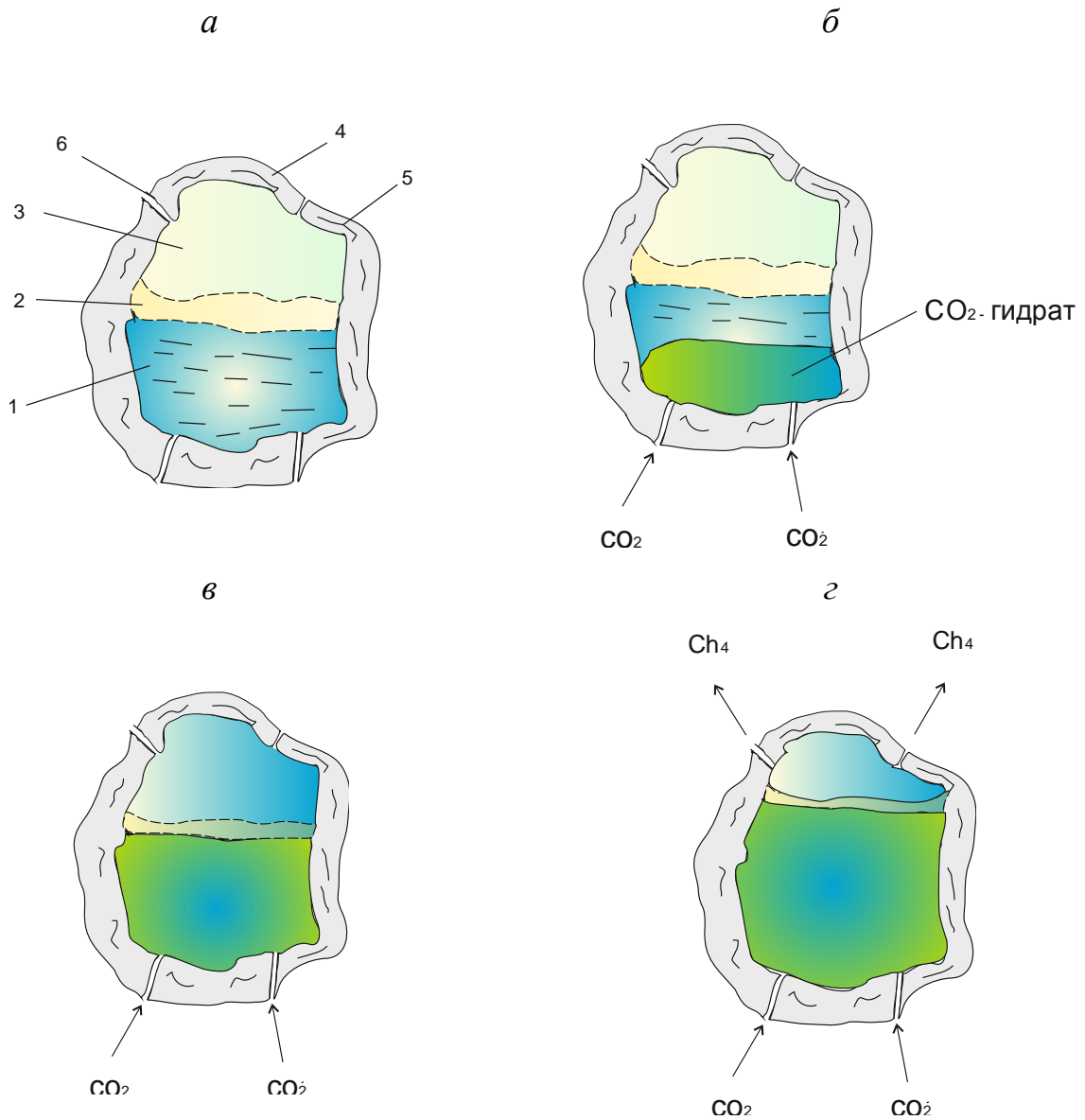


Рис. 3.2. Механизм замещения метана углекислым газом в метановом гидрате с распределением фаз: *a* – равновесное состояние метанового гидрата; *б* – распределение фаз при подаче CO_2 в гидрат; *в* – граница контакта двух газов в гидрате; *г* – рост гидрата CO_2 и вытеснение газа CH_4 ; 1 – вода; 2 – гидрат CH_4 ; 3 – газ CH_4 ; 4 – окружающая порода; 5 – поры; 6 – каналы между порами

Т.е. процесс замещения метана углекислым газом в газовом гидрате метана осуществляется в три этапа:

- 1) образование гидрата углекислого газа на контакте с водой;
- 2) образование системы из двух газовых гидратов: CH_4 и CO_2 ;
- 3) вытеснение метана гидратом углекислого газа.

При этом известно, что значение коэффициента диффузии молекул CO_2 , CH_4 или воды через твердый гидрат является намного меньше, чем через жидкости [71].

Таким образом, диффузия сквозь гидрат будет медленней, чем через воду. Следовательно, ставится задача поиска нового технологического решения, направленного на увеличение коэффициента диффузии газа сквозь гидрат во время процесса замены метана на углекислый газ в газовом гидрате.

3.3. Анализ переходных процессов при замещении двух газов в системе «метаногазогидрат – газ метан». Результаты аналитических и лабораторных исследований

Подтверждением обоснования приведенного в предыдущей главе являются результаты собственных лабораторных исследований, представляющие термобарические условия формирования газовых гидратов из газа CH_4 и CO_2 (табл. 3.1, рис. 3.3).

Из рис. 3.3 видно, что, например, при давлении 5 МПа для образования гидрата углекислого газа требуется температура равная +10 °С. Для образования гидрата метана при таком же давлении требуется температура +6 °С. При температуре +5 °С для образования гидрата CO_2 требуется давление равное 2 МПа, а для гидрата CH_4 – 4 МПа. Т.е. давление требуемое для образования гидрата CO_2 , минимум, на 35% меньше, чем для CH_4 . Это явление объясняется вышеприведенными фактами о строении и свойствах этих двух газов.

Таблица 3.1

Термобарические условия образования газовых гидратов CH_4 (а) и CO_2 (б)

| а | | б | |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| Температура, °С | Давление, МПа | Температура, °С | Давление, МПа |
| -15 | 1,7 | -15 | 0,5 |
| -10 | 2,0 | -10 | 0,6 |
| -5 | 2,2 | -5 | 0,8 |
| 0 | 2,5 | 0 | 1,0 |
| 5 | 4,0 | 5 | 2,0 |
| 7 | 6,2 | 7 | 4,0 |
| 10 | 7,5 | 8 | 4,2 |
| 11 | 8,0 | 9 | 4,6 |
| 12 | 8,5 | 10 | 5,0 |
| 13 | 9,0 | 11 | 7,0 |
| 14 | 10,0 | 12 | 10,0 |
| 15 | 11,7 | 13 | 13,0 |

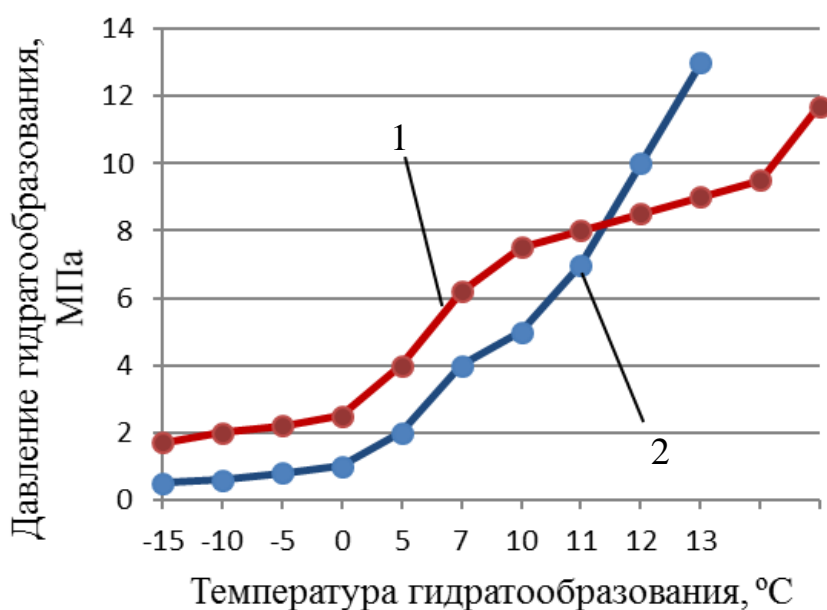


Рис. 3.3. Сравнение термобарических условий формирования гидрата CH_4 и CO_2 : 1 – гидрат CH_4 ; 2 – гидрат CO_2

Также в результате проведения экспериментов по созданию гидратов CH_4 и CO_2 выяснилось, что образование гидрата CO_2 происходит в три раза быстрее, чем гидрата CH_4 . Данный показатель объясняется тем, что чем выше молекуляр-

ная масса вещества, тем скорость образования зародышей кристаллизации быстрее и тем меньшее давление требуется для образования газовых гидратов [64].

В подтверждение этому, углекислый газ обладает большей реакционной способностью по сравнению с метаном, что, соответственно, увеличивает интенсивность образования центров кристаллизации гидрата CO_2 [65].

Также в результате проведения исследований, экспериментальным путем было определено, что гидрат CO_2 включает в себя в 2,5 раза больше газа в 1 м^3 чем гидрат метана. Это объясняется физическими свойствами молекулы CO_2 и ее строением. В связи с тем, что плотность газа CO_2 и молекулярная масса больше CH_4 в 3 раза, гидрат CO_2 включает в себя в 2,5 раза больше газа в 1 м^3 .

В связи с этим, автором предлагается применение коэффициента замены гидрата метана углекислым газом $K_3 = \frac{V_{CO_2}}{2,5 \cdot V_{CH_4}}$, который применяется при расчете нужного объема закачиваемого в гидрат CO_2 и добычи из него метана (рис. 3.4).

В соответствии с усредненными результатами нескольких экспериментов, отображенными на рис. 3.4, масса газового гидрата падает со 100 до 20% за 2 ч. Высвобождается около 115 л CH_4 за 2 ч. При этом закачивается около 280 л CO_2 за 2 ч. Изначальная масса метанового гидрата составляла 2 л.

Таким образом, результаты лабораторных экспериментов показывают, что замещение гостевых молекул в твердом гидрате может быть достигнуто в течении 2 ч при условии, что показатели температуры и давления контролируются в течении всего времени проведения эксперимента. Также предполагается, что для зарождения кристаллов гидрата углекислого газа требуется около 30 м, после чего кристаллы продолжают расти и вытеснять метан из предварительно созданного метанового гидрата до тех пор когда приблизительно 70 – 80% гидрата заполнится гидратом CO_2 . Далее из-за мощного слоя новообразованного гидрата диффузия углекислого газа резко замедляется и продолжается до тех пор все пространство не заполнится гидратом углекислого газа.

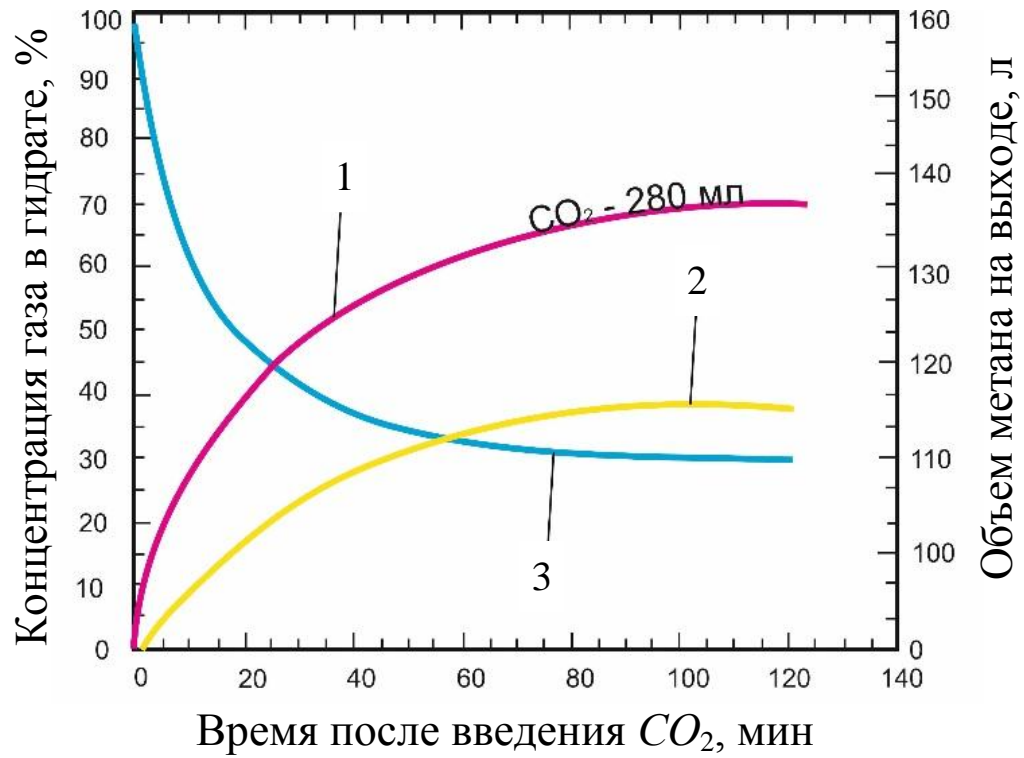


Рис. 3.4. Графики замены CH_4 на CO_2 в предварительно созданном метановом гидрате: 1 – изменение концентрации CO_2 в гидрате; 2 – объем метана, который выдавливается из гидрата, л; 3 – концентрация твердого гидрата CH_4

Для сравнения полученных результатов с результатами исследований проводимых другими учеными по всему миру был проведен анализ термобарических параметров гидратообразования полученных в результате собственных лабораторных исследований и исследований других ученых (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Сравнение аналитических и экспериментальных параметров гидратообразования

| Страна | Температура, °С | Давление, МПа | Расхождение результатов лабораторных исследований с результатами других ученых, % |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|---|
| Япония [33, 81] | +7...+8 | 5,6 | 12 |
| Россия [23, 38, 86, 104] | +5...+6 | 5,5 | 10 |
| США [10, 11, 39, 58, 59, 84, 105] | +4...+4,7 | 5,45 | 11 |
| Китай [24, 65] | +3,5...+4 | 5,75 | 15 |
| Корея [21, 57, 64, 69] | +2...+2,8 | 5,7 | 14 |
| Норвегия [63, 73] | +4,5...+5 | 5,6 | 13 |
| Лабораторные исследования | +4 | 5 | |

3.4. Обоснование транспортирования газовых гидратов, используя эффект самоконсервации

Самоконсервация газовых гидратов может быть определена, как очень медленное разложение гидрата, когда внешнее давление опускается ниже равновесного значения для системы «газ – лед – газовый гидрат» при температуре ниже нуля градусов (как следствие – формирование ледяной корки на поверхности гидрата). Это свойство газогидратов является критическим и играет самую существенную роль при обосновании параметров транспортирования газовых гидратов в условиях атмосферного давления и температур

ниже нуля градусов [81 – 83].

Так как очевидным фактом является то, что эффект самоконсервации может иметь место только при температуре ниже нуля градусов, общепринятым стало мнение, что накопление кристаллов льда на поверхности гидрата (при сбросе давления и, соответственно, постепенном таянии гидрата) является причиной этого явления.

Дальнейшие исследования показали, что только наличие пленки на поверхности гидрата является недостаточным условием. Также нужно учитывать роль таких факторов, как взаимодействие между давлением и температурой, микроструктура льда, скорость образования кристаллов льда, состав газа. Комбинация этих факторов может привести к эффекту, при котором образование очень тонкой пленки создает достаточный диффузионный барьер для высвобождающихся молекул газа [84].

Вероятно, что высвобожденные молекулы газа растворяются в пограничном слое между льдом и клатратом, поддерживая требуемую химическую активность для стабильности гидрата, таким образом, ледяной корке не требуется высокого давления. Следовательно, самоконсервация должна рассматриваться как сложное явление, в котором часть клатрата, подверженная влиянию внешних факторов, «жертвует», чтобы сформировать защитную ледяную корку.

Поскольку толщина ледяного слоя, в общем, не зависит от размера частиц, можно улучшить эффективность самоконсервации путем изменения отношения поверхность/объем. Множество исследований показали, что частицы больших размеров с маленькой остаточной пористостью увеличивают степень самоконсервации по сравнению с маленькими частицами, дестабилизированными при таком же давлении и температуре.

К тому же, частицы больших размеров могут приводить к такому явлению (самоконсервации) при менее подходящих условиях. При благоприятных условиях с хорошо контролируемым размером частиц, только крошечная порция гидрата должна быть разрушена, чтобы образовать ледяную корку, которая

может оградить нестабильную структуру от дальнейшего разложения. В таком метастабильном состоянии гидрат может удерживать большой объем газа очень длительное время (несколько месяцев) при условиях, далеких от равновесных для образования газогидратов: температуре ниже точки таяния льда и атмосферном давлении.

Необходимо отметить, что полное понятие явления самоконсервации газовых гидратов не достигнуто до настоящего времени, несмотря на множество различных исследований. Применение этого явления в технологическом процессе все еще представляет нелегкую задачу и требует дальнейших инженерных разработок при добыче и хранении газовых гидратов.

При рассмотрении способа транспортировки природного газа на первом месте должен стоять фактор безопасности. Сравнение условий транспортирования природного газа в сжиженном состоянии и твердом газогидратном представлена в табл. 3.3.

Из данной таблицы, очевидно, что газовые гидраты могут транспортироваться при более высокой температуре, чем сжиженный газ. Это позволяет говорить об экономичности такого способа транспортировки. Также можно выделить и следующие преимущества: меньшие капитальные и эксплуатационные затраты, меньшая энергоемкость, меньшие выбросы парниковых газов при формировании и транспортировке, и, самое главное, безопасность транспортирования газа, т.к. возможность внезапного взрыва сводится к нулю. Кроме того, основываясь на результаты исследований японских и норвежских ученых [82, 83], транспортирование газа в сжиженном состоянии является целесообразным на расстоянии от 2500 км.

Проведя серию лабораторных исследований по определению оптимальных термобарических параметров хранения газовых гидратов для их последующей транспортировке, были определены условия существования газогидратов при эффекте самоконсервации (табл. 3.4).

Таблица 3.3

Сравнение свойств газовых гидратов и сжиженного газа

| Характеристика | Газовые гидраты | Сжиженный природный газ |
|------------------------------------|---|-------------------------|
| Состояние | Твердое (порошок, таблетки) | Жидкое |
| Содержание газа в 1 м ³ | 170 м ³ газа + 0,8 м ³ воды | 600 м ³ газа |
| Температура, °С | -20 °С | -162 °С |
| Удельный вес | 0,85 – 0,95 | 0,42 – 0,47 |

Таблица 3.4

Условия стабильного существования газовых гидратов
при эффекте самоконсервации

| Давление, МПа | Температура, °С |
|---------------|-----------------|
| 0,1 | -30...0 |
| 0,5 | -17...0 |
| 1,0 | -10 |
| 1,5 | -11 |

Столь широкий диапазон температур главным образом объясняется химическим составом газа и воды.

Выводы

1. В результате лабораторных исследований по замене метана на углекислый газ, был получен коэффициент замены газов – K_z , который описывает зависимость объема добытого количества CH_4 из гидрата от закачиваемого в гидрат CO_2 .

2. Предложена схема фазовых переходов происходящих в гидрате в процессе замены CH_4 на CO_2 , позволяющая предсказывать три этапа протекания процесса.

3. При замене CH_4 на CO_2 в предварительно созданном газовом гидрате, замена происходит только на 70 – 80%, т.е. в результате получается смешанный гидрат состоящий из двух газов одновременно: CH_4 – 20%, CO_2 – 80%;

4. Проведен анализ сравнения аналитических и лабораторных результатов исследований по установлению рациональных термобарических параметров образования газовых гидратов. Расхождение между аналитическими и лабораторными исследованиями составило 10 – 15%.

5. Лабораторным путем установлены рациональные термобарические параметры хранения полученного газового гидрата за счет эффекта самоконсервации.

РАЗДЕЛ 4

ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ МЕТАНА ИЗ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

4.1. Разработка технологической схемы по созданию газовых гидратов в промышленных условиях из метана дегазационных скважин

Основываясь на результатах лабораторных исследований по созданию искусственных газовых гидратов из метана угольных шахт, были проведены дополнительные исследования по разработке технологии каптирования угольного метана и его последующее смешивание с водой для перевода в твердое газогидратное состояние при заданном давлении и температуре в реакторе, что позволит транспортировать добытый метан в твердом состоянии наземным транспортом при отрицательной температуре, основываясь на вышеупомянутом эффекте самоконсервации.

Важным критерием при разработке данной технологии является скорость формирования метаногидратов при термобарических параметрах и количестве ПАВ.

Проведенный анализ конструктивных особенностей различных реакторов и установок по производству газовых гидратов показал, что они еще являются весьма несовершенными с точки зрения оптимизации энергозатрат и промышленных операций, а, следовательно, не могут в полной мере отвечать требованиям промышленного применения.

Учитывая свойства искусственно образованных газогидратов и особенности способа их создания, производство газогидратных структур (в данном случае в форме блоков, пригодных для транспортировки и длительного хранения гидратообразующего газа в газогидратной форме), должно состоять, как минимум, из следующих основных технологических операций:

- первичное образование газогидрата со значительным содержанием воды;
- повышение удельного содержания газа в его составе методом сепарации

и осушки, путем удаления межкристаллической воды и повышение уровня заполнения кристаллической решетки молекулами газа;

- формирование образованного газогидрата в соответствующие структуры;
- принудительная консервация образованных структур для повышения их стабильности.

Анализ полученных результатов времени гидратообразования из газов, отобранных из дегазационных скважин Донецкого региона, с содержанием метана в пределах 80 – 90% показал, что необходимо усовершенствовать технологию их получения. Необходимо разработать технологию интенсификации гидратообразования с целью сокращения впоследствии расходов на специальную подготовку исходного газа.

Анализ возможностей имеющегося лабораторного оборудования и запланированного комплекса экспериментальных исследований, необходимых для выполнения поставленной задачи, показал необходимость разработки и изготовления дополнительного специфического оборудования. В связи с этим, в настоящее время ведутся работы по разработке с промежуточными испытаниями вспомогательного реактора для существующей модульной газогидратной установки. Его основным предназначением является интенсификация процесса гидратообразования.

Очевидно, что для транспортировки газа в виде блоков газовых гидратов нужны специальные герметичные сосуды. Во время транспортировки гидратов нужно контролировать давление и температуру внутри сосуда, чтобы не позволить растаять защитной ледяной корке на поверхности гидратов. Как уже было отмечено, транспортировку гидратов можно производить при атмосферном давлении и температуре в диапазоне – 10...–20 °С. Следовательно, нужно применять активное охлаждение пространства, в котором находятся газовые гидраты для поддержания нужной температуры.

На первом этапе улавливается метан, который выходит из дегазационной скважины и при давлении 5 МПа и температуре +8...+9 °С метан переводится в твердое газогидратное состояние. На втором этапе гидрат принудительно кон-

сервируется благодаря понижению температуры до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давления до 1 атм. Далее готовый газовый гидрат транспортируется к месту нахождения бункера для хранения готового продукта. Газогидрат хранится в бункере за счет эффекта самоконсервации при установленных ранее термобарических параметрах. Для выделения метана из газового гидрата достаточно повысить температуру в бункере, вследствие чего гидрат разлагается на газ и воду. Газ по трубопроводу подается к потребителям, а вода используется повторно для создания новых газовых гидратов.

Реализация первого этапа осуществляется с помощью новой запатентованной технологической схемы на основе мобильной установки для каптирования метана дегазационных скважин (рис. 4.1). Предлагаемая технология решает ряд основных задач для эффективного производства искусственных газовых гидратов из метана дегазационных скважин:

1. Тщательный отбор исходного продукта с максимально возможным содержанием метана, в идеальном случае в интервале 70 – 80%.

2. Достижение стабильной подачи исходного сырья в реактор-гидратообразователь.

3. Получение газогидрата в форме, обеспечивающей его максимальную сохранность (стабильность) при транспортировке.

4. Получение такой себестоимости производства газогидратов, которая подтвердит целесообразность их получения.

5. Решение проблем технологического характера (создание замкнутого цикла вывода сформированного газогидрата и сохранение целостности сформированных газогидратов).

Конструктивно камера разделена на две секции: в первой секции, в зоне реактора происходит формирование газогидрата и поддерживается температура $+1\dots+9\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вторая секция предназначена для консервации газового гидрата при атмосферном давлении и температуре $-20\dots-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

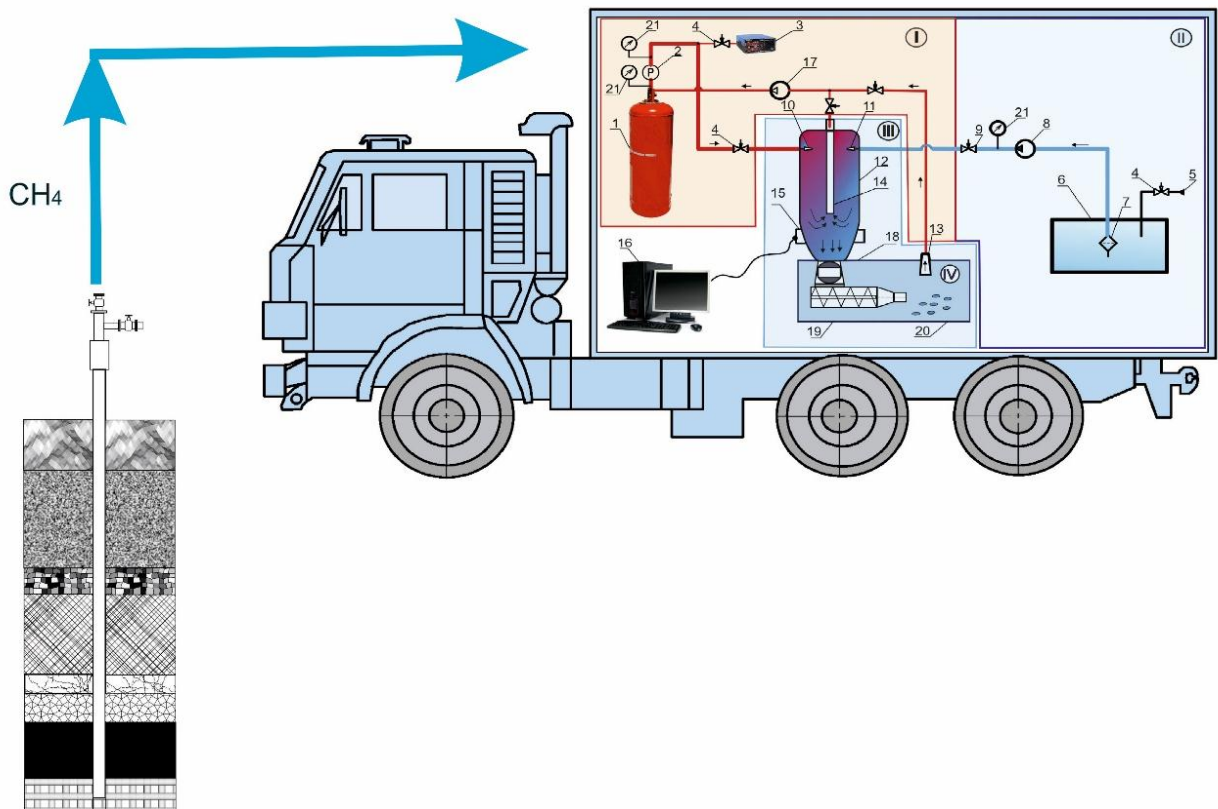


Рис. 4.1. Технологическая схема утилизации метана дегазационных скважин угольных шахт: 1 – газовый баллон; 2 – редуктор; 3 – газоанализатор; 4 – вентили; 5 – введение воды; 6 – резервуар для воды; 7 – водяной фильтр; 8 – водяной насос; 9 – регулятор давления воды; 10 – штуцер введения газа; 11 – форсунка высокого давления; 12 – реактор; 13 – выведение газа, выделяющегося из образцов; 14 – трубка для выхода газа, который не прореагировал; 15 – окно для наблюдения процесса; 16 – видеокамера и компьютер; 17 – компрессор; 18 – пропускная камера; 19 – шнек; 20 – камера хранения образцов газовых гидратов; 21 – манометр

На входе в реактор монтируется компрессор для закачивания газовой смеси из скважины в газоаккумулятор, на входе которого должно образовываться давление до 6 МПа с возможностью его регулирования.

Газоаккумулятор имеет объем до 200 л и выдерживает давление около 10 МПа. Для этого соединяются четыре и более автомобильных метановых баллонов.

Насос для подачи воды в реактор образует давление до 10 МПа и имеет регулируемую производительность до 2 л/мин.

Форсунки для распыления воды выдерживают давление до 10 МПа и распыляют воду до мелкодисперсного состояния. Для этой цели используется дизельные форсунки.

Реактор – конструкция, выдерживающая давление до 6 МПа. Метан в реактор подается из газоаккумулятора, а вода – с форсунок высокого давления, распыляющих воду до мелкодисперсного состояния. Конструкция реактора разработана в виде циклона, в котором газовый поток закручивается и смешивается с мелко распылённой водой, формируя водно-газовую мелкодисперсную смесь, которая со временем, по заданным термобарическим параметрам и происходящим при этом фазовым переходам, образует газовый гидрат.

Потери воды регулируются таким образом, чтобы не образовывалось лишнего излишка воды, которая не прореагировала с газом. Образующийся гидрат собирается в нижней части реактора и дальше с помощью шнека подается в хранилище, в котором поддерживается постоянная температура $-20...-10$ °С.

То количество газа, которое не прореагировало с водой, возвращается к компрессору для повторного введения в реактор. Реактор располагается в термокамере, которая поддерживает нужную, для постоянного гидратообразования, температуру.

4.2. Добыча метана с помощью закачки теплоносителя

В настоящее время во всем мире рассматриваются три основных метода добычи природного газа из газогидратных месторождений: 1) понижение давления ниже равновесного давления устойчивого существования газовых гидратов; 2) нагрев гидратосодержащих пород или самого гидрата выше равновесной температуры; 4) закачка ингибиторов в пласт газового гидрата [22, 33, 48, 76, 77, 90].

Все они основаны на применении диссоциации – процесса, в ходе которого вещество, в данном случае газовый гидрат, распадается на более простые составляющие. В случае с гидратами природного газа диссоциация проходит при увеличении температуры и снижении давления, в результате чего кристаллы газогидрата тают, тем самым, высвобождая молекулы природного газа, заключенные внутри кристалла и воду.

Выбор наиболее подходящей технологии разработки газогидратных залежей зависит от условий залегания данного месторождения, а также его физических, химических и механических свойств. При этом, стоимость добычи газа должна быть сопоставима с ценой природного газа на рынке.

Способ закачки теплоносителя в газогидратный слой основан на подаче тепла внутрь кристаллической решетки гидрата с целью повышения температуры и ускорения процесса диссоциации. При этом, как только газ начинает высвобождаться из газогидратного слоя, его ловят на поверхности.

Основным принципом, лежащим в основе этого метода добычи природного газа из газовых гидратов является подвод тепла в зону разложения газовых гидратов, причем теплоподвод осуществляют за счет проведения в зоне разложения газовых гидратов экзотермической каталитической реакции с удельным тепловыделением, превышающим теплоту диссоциации твердого газового гидрата [33, 76].

Таким образом, проведение контролируемых экзотермических каталитических реакций в зоне залегания газовых гидратов позволяет использовать вы-

деляющееся тепло для разложения газовых гидратов и соответственно дает возможность промышленной добычи природного метана из газовых гидратов. В качестве теплоносителя, как правило, используется подогретая вода или пар.

Известно, что процесс диссоциации метанового гидрата с помощью закачки теплой воды состоит из 4 стадий: а) замещение свободного метана посредством ввода (закачки) воды; б) дополнительное формирование гидрата метана в зоне поступления (закачки) из-за миграции диссоциированного газа и воды; в) действительное разложение метанового гидрата; г) завершение диссоциации. Однако, как показывают результаты исследований расчетов, экспериментальных опытов тепловое воздействие через забой скважины малоэффективно [78].

Это связано с тем, что процесс разложения гидратов сопровождается поглощением тепла с высокой удельной энтальпией 0,5 МДж/кг (для примера: теплота плавления льда составляет 0,34 МДж/кг). По мере удаления фронта разложения от забоя скважины все больше энергии тратится на прогрев вмещающих пород и кровли пласта, поэтому зона теплового воздействия на гидраты через забой скважины исчисляется первыми метрами [79].

Т.е. при повышенном обмене тепла с окружающими породами, температура в продуктивной зоне понизится до равновесной температуры формирования газового гидрата (что останавливает диссоциацию гидрата), либо до температуры формирования льда (что ведет до резкого падения проницаемости пород). Также этот процесс осложняется тем фактом, что породы с содержанием газового гидрата в объеме 60% являются газонепроницаемыми.

Существует несколько техник воздействия тепловым источником на газовый гидрат с целью добычи из него газа метана [80].

Первый метод основан на закачке радиоактивной термальной жидкости ниже непроницаемого слоя газового гидрата. Это способствует образованию радиоактивного подземного хранилища под непроницаемым дном резервуара гидрата. Такое подземное хранилище должно вмещать кластер горизонталь-

ных/наклонных скважин для улучшения эффективности теплообмена (рис. 4.2) Срок существования жидких радиоактивных отходов должен быть синхронизирован со временем существования газогидратного поля.

Недостатком этой технологии является огромный риск нанесения ущерба окружающей среде, связанный с разработкой данного газогидратного поля. Также эта техника предполагает использование системы интенсивного теплообмена между источником тепла (термальная жидкость) и резервуаром гидрата, т.к. природный теплообмен сквозь непроницаемое дно резервуара является очень медленным.

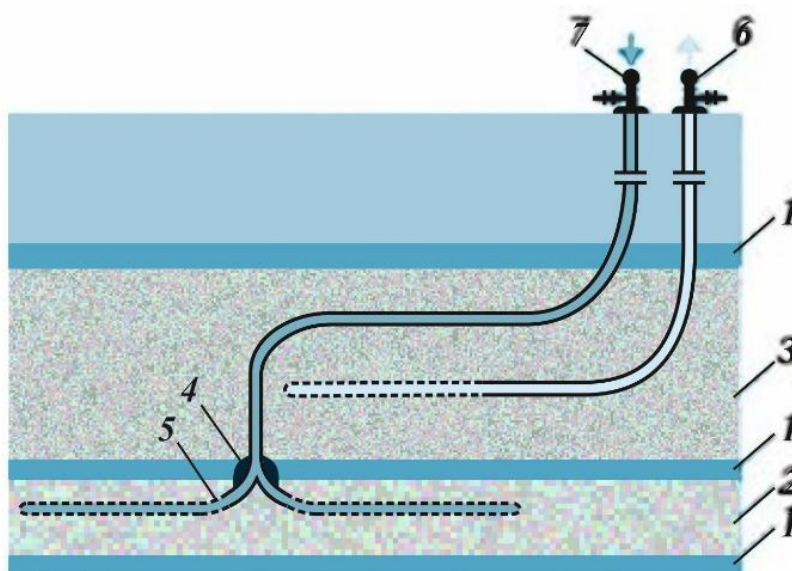


Рис. 4.2. Разработка месторождения гидрата, используя радиоактивную термальную жидкость: 1 – непроницаемый слой; 2 – радиоактивный поток; 3 – слой газового гидрата; 4 – пакер; 5 – цементный тампонаж; 6, 7 – эксплуатационная и нагнетательная скважины [80]

Вторая технология обеспечивает сооружение скважин с двумя устьями для одновременного производства газа из газовых гидратов и нагнетание теплоносителя в продуктивную зону, т.е. забой гидрата (рис. 4.3). В качестве теплоносителя может применяться теплая вода, газ, пар и другие агенты. Теплоно-

ситель закачивается в резервуар гидрата через нагнетательную скважину, а производимый газ извлекается из эксплуатационной скважины.

Первая стадия данной технологии обеспечивает диссоциацию газогидрата вблизи скважины, а вторая – добычу газа, используя традиционную технику добычи природного газа.

Недостатком данного метода является сложность контроля процесса диссоциации гидрата, а, т.е. скорость его разложения. Также потери тепла в соседние формации из-за чего нужно увеличивать количество подаваемого теплоносителя, что играет важную роль при определении экономической целесообразности применения данной технологии.

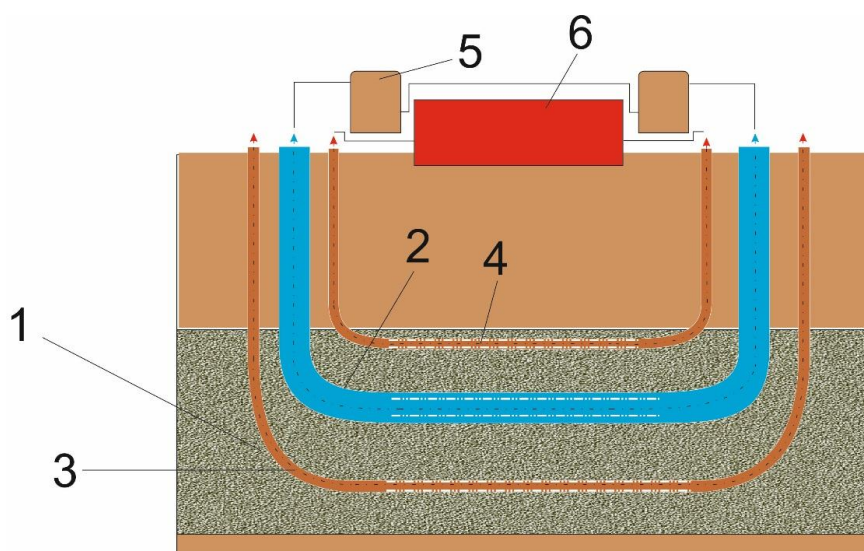


Рис. 4.3. Разработка газогидратного месторождения, используя технику нагнетания теплой воды: 1 – слой газового гидрата; 2 – эксплуатационная скважина; 3, 4 – горизонтальные нагнетательные скважины; 5 – наземное оборудование для производства газа; 6 – наземное оборудование для нагнетания теплой воды

При этом, основываясь на мировой опыт, самым простым методом производства газа метана из газогидратных залежей с помощью воздействия теплоносителя является нагнетание теплой воды в газогидратный резервуар. Этот

способ будет целесообразным только в том случае, если общее потребление энергии, используемой при разработке газогидратного месторождения, не превысит энергию, производимую при сжигании полученного газа.

Кроме того, здесь возникают проблемы теплотерь при транспортировке горячей воды (или пара) «сверху – вниз», т.е. остывание воды, что дополнительно может привести к неблагоприятному экологическому режиму вокруг скважины.

Еще одним из предлагаемых методов добычи газа из газогидратных залежей является использование геотермальной воды в качестве теплоносителя. В соответствии с предлагаемым методом (рис. 4.4), термальная вода подается в верхнюю часть газогидратного слоя через кластер скважин. Природный газ, полученный при разложении газового гидрата собирается на поверхности, в то время как холодная вода снова нагнетается в нижележащий пласт.

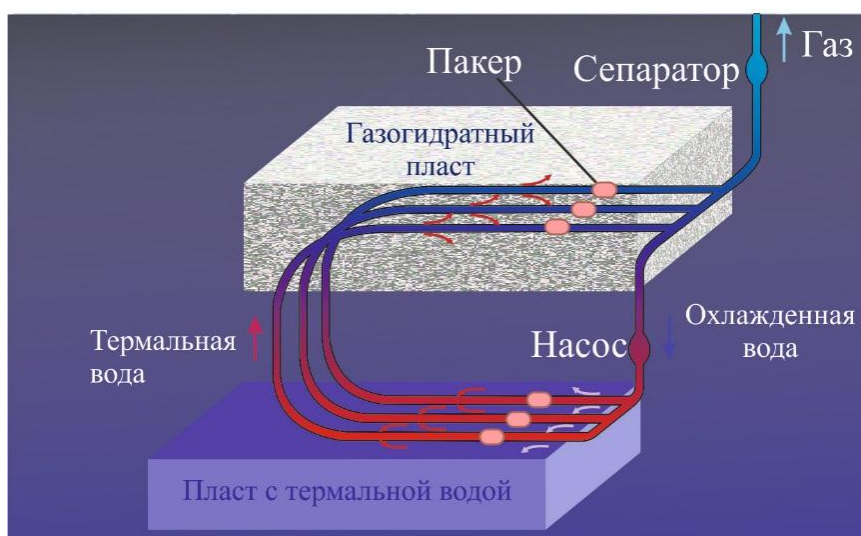


Рис. 4.4. Разработка газогидратного месторождения, используя геотермальную воду

Недостатками данной технологии является закачка дополнительного количества воды в продуктивную зону, что ведет к снижению относительной проницаемости газогидратного слоя, а также несовершенство в схеме отделения CH_4 от H_2O в газогидратном пласте, способ контроля температуры тер-

мальной воды на нужном уровне для предотвращения ввода избыточного количества тепла, что приведет к неконтролируемому разложению газового гидрата.

Другой потенциально удачной технологией извлечения газовых гидратов является применение технологии гидроразрыва. При гидроразрыве происходит механическое воздействие на слой газогидрата, при котором газогидратная залежь разрывается по плоскостям минимальной прочности благодаря воздействию на слой давления, создаваемого закачкой в пласт флюида. При этом используются флюиды, посредством которых с поверхности на забой скважины передается энергия, необходимая для разрыва газогидратного слоя. После разрыва под воздействием давления жидкости трещина увеличивается и, таким образом, расширяется область слоя, дренируемая скважиной. Акцент в этой технологии делается на увеличение поверхности перемещения тепла и массы.

Формирование сопряженных трещин способствует созданию конвекционных течений в резервуаре газогидрата, и, соответственно, улучшению перемещения тепла и массы (рис. 4.5). Также предлагается применять несколько горизонтальных или наклонных скважин для улучшения теплообмена.

Главным недостатком этой технологии является высокая степень опасности внезапного разложения газового гидрата вследствие резкого воздействия на него повышенным давлением, что приведет к образованию избыточного давления в самом гидрате и, как следствие, выход большого объема газа на поверхность за короткий промежуток времени. К тому же газ, скопившийся под слоем гидратов, может находиться под высоким давлением, что также может привести к резкому выбросу газа на границе слоя.

Также непонятен механизм трещинообразования в самом газовом гидрате, т.к. физические свойства газогидратов радикально отличаются от всех горных пород, разрабатываемых с помощью технологии гидроразрыва. Следовательно, представляется практически невозможным прогнозирование образования трещин в слое газогидрата по аналогии того же процесса в горных породах.

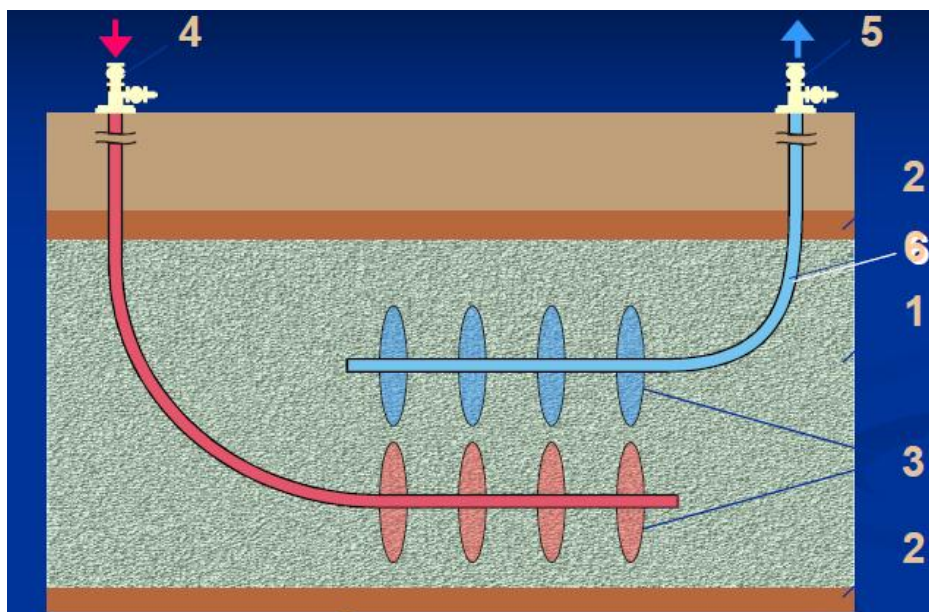


Рис. 4.5. Разработка газогидратного месторождения, используя гидроразрыв: 1 – непроницаемая порода; 2 – трещины; 3 – слой газового гидрата; 4 – нагнетательная скважина; 5 – оборудование для отбора газа; 6 – эксплуатационная скважина

Анализ существующих технологий показывает, что основным недостатком всех тепловых способов разработки газогидратных месторождений является большие энергетические затраты, связанные с нагреванием залежи. Следует учесть, что теплота фазового перехода метанового гидрата составляет не менее 7% от теплоты сгорания выделившегося газа. При этом в реальных условиях прежде, чем начнется разложение гидрата, залежь должна быть прогрета до равновесной температуры. Однако, за счет низкой теплопроводности газогидратов и больших тепловых потерь в окружающие формации применение забойных нагревателей для этой цели неэффективно [77, 104].

Для обеспечения большей эффективности теплового воздействия на газогидрат необходима значительная поверхность контакта источника тепла с гидратом, что связано со значительными затратами на оборудование [78].

По мнению большинства ученых мира, одним из перспективных методов добычи метана из гидратов является искусственное понижение давления в гид-

ратном пласте путем бурения в нем скважин, нарушающих стабильность всей залежи. В результате реализации данного метода падает пластовое давление, газонасыщенный лед начинает таять и газ, заключенный в гидратах, высвобождается и выходит на поверхность.

Этот метод был опробован первым в мире на Мессояхском газогидратном месторождении в Западной Сибири в 1972 году. В результате было добыто определенное количество метана и свободного газа, залегающего под гидратным слоем. Но ввиду экономической нецелесообразности данного способа и недостатка финансирования данный проект был остановлен [33, 108, 109].

В 2002 году данный метод был использован на газогидратном месторождении в Канаде, где был достигнут дебит более 280 тыс. м³/сут [82].

Данный метод является целесообразным только в том случае, когда насыщенность гидратами невелика, а газ или вода не потеряли свою подвижность. Естественно, что при увеличении гидратонасыщенности эффективность этого метода резко падает. Так, при насыщенности пор гидратами более 80% получить приток из гидратов за счет снижения забойного давления практически невозможно.

Другой недостаток метода снижения давления связан с техногенным образованием гидратов в призабойной зоне. В некоторых месторождениях гидратов есть участки, где газ находится в свободном состоянии. Если пробурить скважину в таком участке, чтобы высвободить этот газ, то после добычи снизится давление в слое, содержащем гидраты. Если такого перепада давления окажется достаточно для начала диссоциации гидратов, то начнется процесс высвобождения природного газа из слоя.

Способ понижения давления в газогидратном пласте основан на разложении гидрата с помощью нарушения его стабильного состояния путем сброса давления в его залежи.

Данный метод является наиболее экономичным и технологически несложным, что свидетельствует о его раннем применении на реальных условиях

в 1972 году. При этом, применение этого способа добычи гидратного метана целесообразно только в случае, когда вмещающие породы слабо насыщены гидратами, в противном случае газ просто не будет выходить из сильно насыщенных гидратами пород.

4.3. Метод добычи газа метана путем ввода ингибиторов

Следующим направлением при разработке месторождений природных метановых гидратов является использование ингибиторов.

При их подаче внутрь газогидратного слоя происходит изменение состава гидрата. В многочисленных работах посвященных исследованию действия ингибиторов установлено, что введение ингибитора определенной концентрации в газовый поток приводит к сдвигу равновесных условий гидратообразования, а именно к сдвигу равновесной температуры гидратообразования, способствуя диссоциации гидратов и высвобождению содержащегося в них метана.

Начальный этап подчиняется в основном законам подземной гидравлики. В это время имеет место режим неустановившейся фильтрации флюида с постепенным понижением насыщенности призабойной зоны ингибитором до равновесного состояния, при котором вынос жидкой фазы практически прекращается. Ввиду кратковременности и сложности расчета продолжительность этого этапа определяется опытной закачкой ингибитора на промысле.

Этап можно считать законченным при установившемся постоянном дебите газа. По данным закачек метанола на месторождениях газовых гидратов, продолжительность начального этапа составляет 3 – 5 сут [83, 103].

Второй этап характеризуется процессом постепенного изменения состава ингибитора в пласте за счет выпадения из газа влаги из-за изменения термодинамических условий при движении газа в зоне закачки, поглощения влаги ингибитором вследствие меньшей упругости паров воды над его раствором и выноса летучего ингибитора в паровой фазе. При этом идет вынос лишнего количества разбавляемого влагой ингибитора.

Выбор нужного ингибитора осложняется многими существенными факторами: геологические, физико-географические и климатические условия того или иного газогидратного месторождения; технологические особенности ингибитора; коррозионная активность основного реагента, входящего в состав ингибитора гидратов; совместимость ингибитора с минерализованной (морской) водой и с другими реагентами; ожидаемый и фактический удельный расход ингибитора на промысле и технико-экономические показатели с учетом дополнительных затрат на хранение реагентов, создания резервных запасов и утилизации промышленных стоков; класс токсичности и соблюдение мер безопасности, необходимых при применении реагента; пути утилизации отработанных растворов ингибиторов, не подлежащих регенерации, с целью обеспечения требований к охране окружающей среды.

Все вышеперечисленные факторы учитываются при проектировании разработки месторождений газовых гидратов, а в частности, добычи газа метана из них, а также при анализе возможностей применения новых ингибиторов.

В настоящее время на месторождениях газовых гидратов по всему миру в качестве ингибитора для добычи газа из газогидратов используется практически только метанол. Метанол – широко распространенный антигидратный реагент, используемый как катализатор разложения газового гидрата на газ и воду и, как следствие, поступление газа на поверхность через трубопровод.

Повсеместное использование метанола в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях обусловлено следующими причинами: относительно низкой стоимостью (по сравнению с другими ингибиторами гидратообразования), широко развитой промышленной базой. Производство метанола может быть развернуто непосредственно в местах потребления газовых промыслах; высокой технологичностью процесса ввода и распределения метанола в требуемые участки технологической цепочки; наивысшей среди известных ингибиторов антигидратной активностью, сохраняющейся даже при низких температурах; очень низкой температурой замерзания концентрирован-

ных растворов метанола и исключительно малой их вязкостью даже при температурах ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Однако использование ингибиторов на основе метанола имеет и ряд серьезных недостатков, играющих решающую роль при выборе способа разработки газогидратной залежи. К таким недостаткам относятся: высокая токсичность и пожароопасность; возможность выпадения солей при смешивании с сильно минерализованной пластовой водой и, как следствие, солеотложения в промышленных коммуникациях; эффект ускоренного роста кристаллогидратов в присутствии разбавленных водных растворов метанола недостаточной концентрации для предупреждения гидратов; высокая упругость паров метанола (нормальная температура кипения $\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$), связанная с этим его очень высокая растворимость в сжатом природном газе и, соответственно, повышенный удельный расход метанола.

Расход метанола увеличивается с ростом давления и уменьшением температуры. Для характерных термобарических условий эксплуатации шлейфов на северных месторождениях теоретический расход метанола может изменяться в довольно широких пределах (от 0 до $300\text{ г}/1000\text{ м}^3$ газа).

Обычно метанол хранится в открытых резервуарах. Это позволяет воздуху раствориться в метаноле. Т.е. при закачке в залежь метанола с содержанием воздуха, последний может прореагировать с сероводородом, формируя серу, которая увеличивает риск коррозии подземной части трубы. Также, кислород диффундирует через металлическую поверхность трубы и увеличивает скорость коррозии.

Кислород ведет к изменению состава и морфологии слоя сульфида железа, образуя «налет» из FeS , который увеличивает риск локальной коррозии. Метанол – это летучая субстанция, поэтому существует возможность его перехода в пар, который в свою очередь улетучивается, что ведет к потерям ингибитора и потребности закачки большего количества метанола, чем требуется.

4.4. Обоснование применения технологии добычи природного газа из газовых гидратов с помощью закачки углекислого газа в газогидратное образование

Учитывая вышеприведенную информацию о существующих в настоящее время способах добычи природного газа из газовых гидратов, очевидно, что ни одна из этих технологий не обеспечивает явного экономического эффекта и безопасности добычи газа. В связи с этим, соискателем предлагается разработка технологии добычи газогидратного метана путем закачки углекислого газа в гидратный пласт с вытеснением метана на поверхность за счет физико-химических свойств и благоприятных термодинамических параметров с параллельным образованием гидрата углекислого газа.

Предлагаемая технология замены двух газов обеспечивает три критических преимущества над другими технологиями: 1) безопасная добыча газа метана, т.к. данный способ реализуется без применения теплоносителя, т.е. фазовое равновесие газового гидрата не нарушается, и, следовательно, диссоциации гидрата не происходит; 2) технология подразумевает захоронение газа CO_2 , который является сильным парниковым газом, т.е. данный способ поддерживает борьбу с глобальным потеплением; 3) CO_2 закачиваемый в гидрат метана, образует гидрат углекислого газа с параллельным вытеснением метана. При этом, CO_2 гидрат является более устойчивой структурой по сравнению с гидратом CH_4 , т.е. он менее подвержен колебаниям температуры и давления окружающей среды.

Результаты исследований, приведенные в п.3.1 по обоснованию фазовых переходов, происходящих при замене метана на углекислый газ в предварительно созданном метановом гидрате, показали, что замещение гостевых молекул газа в твердом гидрате может быть достигнуто в течении 2 ч при условии, что показатели температуры и давления контролируются в течении всего времени проведения эксперимента. Также предполагается, что для зарождения кристаллов гидрата углекислого газа требуется около 30 мин, после чего кри-

сталлы продолжают расти и вытеснять метан из предварительно созданного метанового гидрата до тех пор когда приблизительно 70 – 80% гидрата заполнится гидратом CO_2 . Далее из-за мощного слоя новообразованного гидрата диффузия углекислого газа резко замедляется и продолжается до тех пор все пространство не заполнится гидратом углекислого газа.

Также, в процессе исследований удалось определить оптимальное давление замены двух газов исходя из минимального времени процесса. Нами было определено, что при замене двух газов, давление подачи CO_2 должно быть на 20% выше давления в созданном гидрате CH_4 для обеспечения самой высокой скорости процесса. Ниже этого значения процесс замены занимает слишком много времени, выше этого значения – замена происходит на незначительное расстояние, т.к. гидрат CO_2 создается слишком быстро, образуя гидратную пробку, через которую струя газа практически не проникает. В результате была выведена формула расчета оптимального давления при замене двух газов:

$$P_{opt} = P_{реак} + 0,2 \cdot P_{реак} \quad (4.1)$$

где P_{opt} – оптимальное давление закачки CO_2 в предварительно созданный гидрат, МПа;

$P_{реак}$ – давление изначально существующее в реакторе, МПа; 0,2 – 20% разница в давлении подачи и существующем в реакторе.

Данная формула обосновывается следующим путем: изначально в реакторе существует заданное и установившееся давление при котором предварительно созданный гидрат CH_4 существует стабильно. Для того, чтобы из данного гидрата вытеснить метан, через гидрат метана предлагается пропускать струю углекислого газа, который в свою очередь образует гидрат CO_2 , тем самым параллельно вытесняя метан из реактора. Т.е. для того, чтобы струя углекислого газа начала взаимодействовать с гидратом метана, ее нужно подавать с несколько более высоким давлением, чем то, которое уже существует в реак-

торе. В результате лабораторных исследований выяснилось, что давление закачки должно составлять величину на 20% выше существующего давления.

Следующим этапом являлось определение скорости замены двух газов в реакторе при оптимальном давлении и при постоянной температуре окружающей среды. В результате исследований было определено, что при давлении 9,6 МПа и температуре $t = +7...+8$ °С, скорость замены двух газов составила 1 м/ч (рис. 4.6). При других значениях давления скорость замены была значительно ниже, а при $P = 10$ МПа процесс замены продлился только 30 мин и закончился, примерно, на 30 – 35 см внутри реактора.

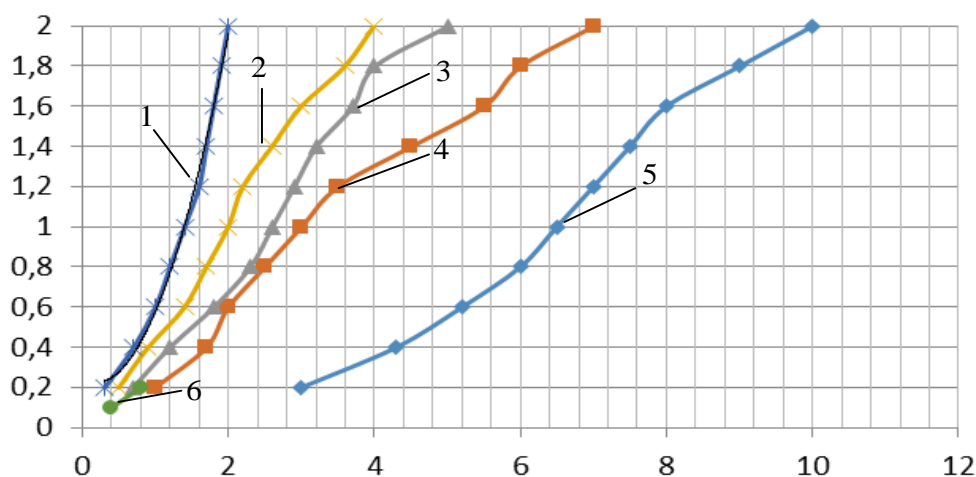


Рис. 4.6. Зависимость величины проникновения струи CO_2 в метановый гидрат при постоянной температуре и изменяемом давлении: 1 – 9,6 МПа; 2 – 9,0 МПа; 3 – 8 МПа; 4 – 7 МПа; 5 – 5 МПа; 6 – 10,0 МПа

Из рис. 4.6 видно, что при давлении закачивания струи CO_2 в предварительно созданный метановый гидрат равном 9,6 МПа (что на 20% выше давления изначально существующего в метановом гидрате) скорость образования гидрата CO_2 является самая высокая, что составляет 2 ч (120 мин). При других значениях давления, время замены значительно больше.

В результате исследований по замене двух газов была установлена зависимость длины проникновения струи (L) от времени (t) при оптимальном давлении закачивания CO_2 , которое описывается эмпирическим уравнением:

$$L = 0,1518e^{1,3133t}, \text{ при } R^2 = 0,99. \quad (4.2)$$

В дальнейших исследованиях ставится задача поиска нового технологического решения, направленного на увеличение коэффициента диффузии газа сквозь гидрат во время процесса замены метана на углекислый газ в газовом гидрате. Для решения данной задачи предлагается разработать технологическое решение, которое заключается в подаче углекислого газа через высоконапорную форсунку.

Также основной целью исследований является увеличение площади контакта поверхности газовой струи с поверхностью газового гидрата. Т.е. это обеспечит большую эффективность и целесообразность процесса замены двух газов.

В качестве объекта внедрения предлагаемых технологических решений выбирается самое перспективное газогидратное месторождение, которое находится в центре черноморской впадины.

Наиболее перспективным участком морского дна является впадина Сорочкина, расположенная в 40 км к юго-востоку от Ялты [50, 100]. Здесь найдено около 30 грязевых вулканов и зафиксированы выбросы газовых факелов высотой 800 м. Толщина слоя газогидратов, подлежащему разработке составляет 100 м [49]. Схематическое расположение газогидратного пласта в пространстве и термобарические условия его формирования представлены на рис. 4.7 и 4.8.

Данная залежь занимает площадь равную $S = 500 \text{ км}^2$. Мощность слоя составляет $m = 100$ м. Длина – 500 км, ширина – 500 км. Глубина залегания – 700 м. Угол падения – $0 - 2^\circ$. Температура воды – $t = 8 - 9^\circ\text{C}$. Давление $P = 7 - 8$ МПа. Концентрация CH_4 в данном газогидратном месторождении варьируется от 93,3 до 98%. Плотность газового гидрата $\rho_{ГГ} = 0,9 \text{ кг/м}^3$ [1, 84, 85, 99, 110].

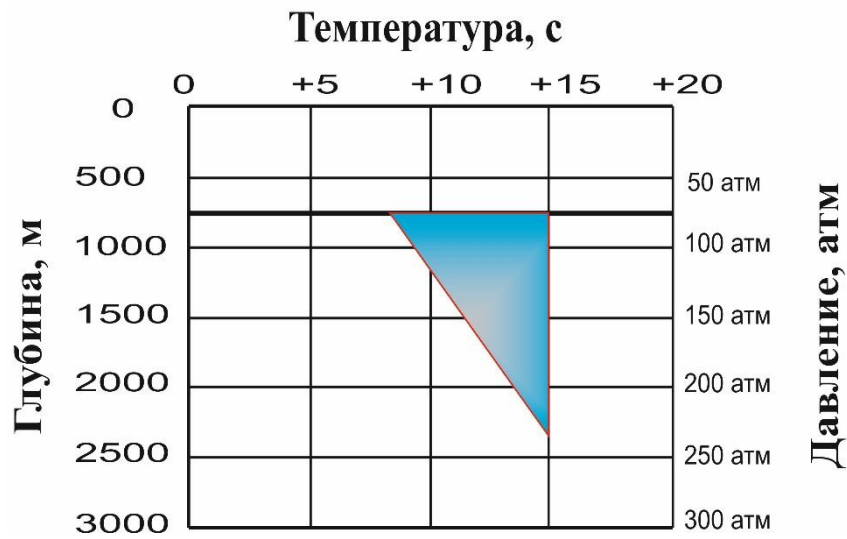


Рис. 4.7. Глубина залегания газогидратного пласта в Черном море и термобарические условия его существования [51]

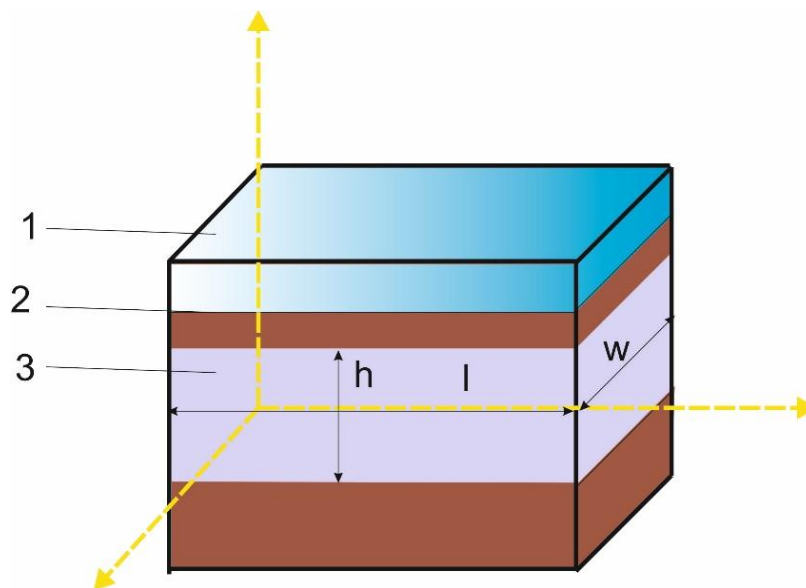


Рис. 4.8. Расположение газогидратного пласта в пространстве: 1 – поверхность моря, 2 – поверхность морского дна, 3 – газогидратная залежь, t – мощность пласта, h – высота от морского дна до газогидратной залежи, l – длина газогидратной залежи, w – ширина газогидратной залежи

При разработке данного месторождения допускается ряд факторов:

- газовый гидрат принимается чистой структурой I метанового гидрата;
- в слое газового гидрата 30% занимают породы [48, 86];
- отработка происходит вследствие воздействия на газогидрат струей углекислого газа при определенных технологических параметрах;
- давление подачи CO_2 выше давления в гидратном слое, но ниже давления, при котором происходит сжижение углекислого газа;
- физические свойства углекислого газа и метанового гидрата постоянны и зависят только от технологических параметров эксплуатации;
- движение газа по трубопроводу имеет ламинарный режим;
- температура стенки трубы, давление и температура окружающей среды на входе и выходе в трубу постоянны.
- обрабатываемая залежь однородна и изотропна;
- поверхность, на которую воздействуют струей, является плоскостью.

Как уже отмечалось, для добычи природного газа из газогидратной залежи предлагается технология замещения метана на углекислый газ в самом гидрате. Углекислый газ закачивается с целью регулирования пластового давления, повышения эффективности добычи и превращения в газогидрат углекислого газа.

На рис. 4.9 представлен схематический рисунок реализации технологии добычи метана из природного газового гидрата посредством закачки в него углекислого газа.

Технология добычи газа начинает реализовываться с подачей углекислого газа по трубопроводу к нижней границе газового гидрата, т.е. на глубину 700 м. Таким образом, первым этапом является выбор газогидратного пласта с учетом его геологических характеристик.

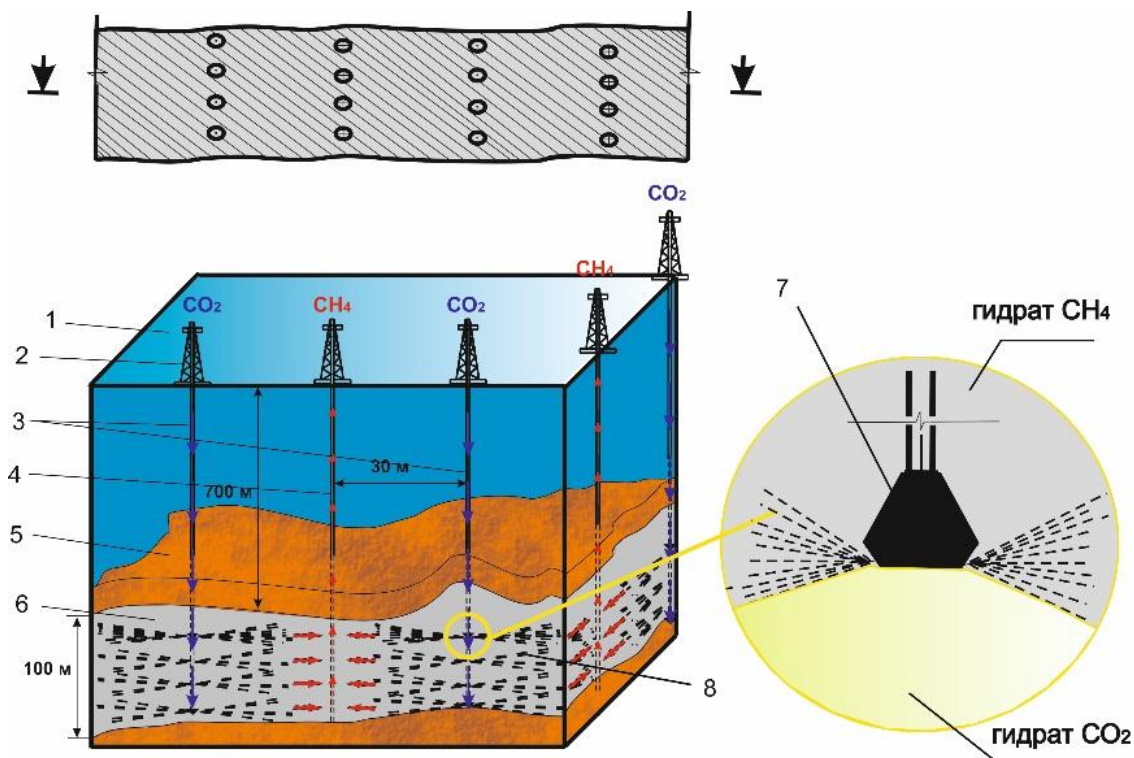


Рис. 4.9. Принципиальная схема процесса добычи газа метана с газогидратной залежи посредством его вытеснения углекислым газом: 1 – поверхность моря; 2 – буровая вышка, плавающая платформа; 3 – закачивающие скважины; 4 – выкачивающая скважина; 5 – морское дно; 6 – газогидратный пласт; 7 – высоконапорная форсунка; 8 – зона отработка залежи; \rightarrow движение CH_4 ; \rightarrow движение CO_2

Предварительно определяют мощность выбранного газогидратного пласта, а также давление, существующее в нем. С плавающей платформы (буровой вышки) 1, которая находится на поверхности моря, бурят две закачивающие скважины 3 на всю мощность пласта, параллельно с ними бурят выкачивающую скважину 4. После достижения закачивающей скважиной нижней границы газогидратного пласта, через высоконапорную форсунку 7, закрепленную на конце скважины, подается углекислый газ под заданным давлением. Форсунка имеет два отверстия, через которые подается газ под углом распыления равным 60° .

Таким образом, струя газа, выходящая из форсунок, формирует область отработки газового гидрата 8. По мере поступления углекислого газа в забой гидрата, постепенно образуется гидрат CO_2 , вытесняя метан в сторону выкачивающей скважины 4. По мере продвижения фронта отработки залежи по направлению к выкачивающей скважине 4, в ней создается вакуумное давление. После достижения фронта отработки выкачивающей скважины 4 за определенное время, вытесненный газ метан выкачивается на поверхность через скважину 3. После чего труба по скважине 4 поднимается вверх на заданную величину и процесс закачки CO_2 и добычи CH_4 начинается снова. Отработка газогидратной залежи ведется снизу вверх.

Подача высоконапорной струи способствует необходимой степени активизации процесса отработки газогидратного пласта, основным компонентом которого является метан (93,3 – 99,98%).

При этом происходит два параллельных процесса: вытеснение метана и образование гидрата углекислого газа.

Специальный прибор (хроматограф), находящийся на плавучей платформе, дает информацию о составе газа, который выходит на поверхность, и, основываясь на показателях которого, определяют эффективность процесса добычи метана.

Для расчета длины проникновения струи углекислого газа в газовый гидрат, т.е. длины отработки газогидрата, предлагается использовать коэффициент диффузии Кнудсена, который описывает перенос газов через сквозные поры твердых тел. Данный коэффициент целесообразно применять при условии, что $\frac{2 \cdot r}{\lambda} < 1$, где r – радиус поры, $r = 10 \times 10^{-10}$ м; λ – расчетная величина среднего пробега молекулы, 4×10^{-8} м. Данное условие должно выполняться т.к. частота столкновений молекул газа со стенками пор газового гидрата превышает частоту взаимных столкновений молекул [87].

Молекулы, находящиеся в непрерывном хаотическом движении, сталкиваются друг с другом. Между столкновениями они проходят путь λ . Длина этого пути между двумя столкновениями различна. Поэтому в расчётах применяется понятие свободного пробега – средняя длина свободного пути. Для расчета этой величины молекула газа считается шаром радиусом r , [м], которая движется с определенной скоростью \mathcal{G} , [м/с]. Двигающаяся молекула на своем пути затронет все молекулы, которые находятся на расстоянии, не большем $2r$ от прямой, вдоль которой она движется.

Число молекул z , которые попадают внутрь такого цилиндра, равно:

$$z = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \mathcal{G}_{cp} \cdot n_0. \quad (4.3)$$

Радиусы молекул равны – $r = 10^{-10}$ м.

Средняя начальная тепловая скорость молекул определяется из соотношения:

$$\mathcal{G}_{cp} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m}}, \text{ м/с}, \quad (4.4)$$

где m – масса молекулы вещества, кг.

Таким образом, средняя длина свободного пробега рассчитывается делением пути, пройденного за единицу времени, на число столкновений в единицу времени. Так как путь, проходимый в единицу времени, численно равен скоро-

сти \mathcal{G}_{cp} , то

$$\lambda = \frac{\mathcal{G}_{cp}}{z} = \frac{\mathcal{G}_{cp}}{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \mathcal{G}_{cp} \cdot n_0}, \text{ м.} \quad (4.5)$$

Для того, чтобы в данной формуле учесть изменение давления подачи CO_2 , число молекул в единице объема – n выразим из основного уравнения молекулярно-кинетической теории:

$$P = n_0 \cdot k \cdot T, \quad (4.6)$$

где n_0 – количество молекул;

k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К.

Следовательно,

$$n = \frac{P}{k \cdot T}. \quad (4.7)$$

Подставив данное выражение в формулу (4.5), получаем:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p}}, \text{ м.} \quad (4.8)$$

Сравнив расчетную величину среднего пробега молекулы CO_2 – $\lambda = 4 \times 10^{-8}$ м с радиусом поры $r = 10 \times 10^{-10}$ м, выполняется главное условие $\frac{2r}{\lambda} < 1$, что является основанием для использования Кнудсеновской диффузии,

которая учитывает перенос газов через поры в твердых телах [87]:

$$D_k = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \quad (4.9)$$

где r_p – радиус поры, м;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

M – молярная масса вещества.

Очевидно, что коэффициент диффузии Кнудсена не учитывает изменение давления, а лишь объясняет перенос массы в узких порах за счет соударения молекул с поверхностью пор.

Следовательно, для того, чтобы учесть зависимость коэффициента диффузии от давления, автором предлагается также использовать коэффициент молекулярной диффузии, описывающей перенос распределяемого вещества, обусловленный беспорядочным тепловым движением молекул, атомов, ионов и коллоидных частиц [88].

Коэффициент молекулярной диффузии рассчитывается по следующей формуле:

$$D_M = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4.10)$$

где λ – величина среднего пробега молекулы, м;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

M – молярная масса вещества.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии, показывающего связь между диффузией Кнудсена и молекулярной диффузией, предлагается объединить уравнения (4.9) и (4.10), учитывая давление при котором проходит данная реакция. Следовательно, уравнение эффективного коэффициента диффузии запишется в следующем виде.

$$D_{\text{э}} = \frac{1}{3 \cdot P_{\text{opt}}} \left(1 - e^{-2 \cdot 10^5 \cdot r \cdot P} \right), \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4.11)$$

где $D_{\text{э}}$ – эффективный коэффициент диффузии;

P_{opt} – оптимальное давление закачки CO_2 , полученное экспериментальным путем, МПа.

Т.к. оптимальное давление P_{opt} было определено экспериментальным путем и равно $P_{\text{opt}} = P_{\text{реак}} + 0,2 \cdot P_{\text{реак}}$, следовательно, подставив данное выраже-

ние в уравнение (4.11), получим:

$$D_{\text{э}} = \frac{1}{3 \cdot (P_{\text{реак}} + 0,2 \cdot P_{\text{реак}})} \left(1 - e^{-2 \cdot 10^5 \cdot r \cdot (P_{\text{реак}} + 0,2 \cdot P_{\text{реак}})} \right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4.12)$$

Данный параметр (эффективный коэффициент диффузии) и является оптимальной длиной обработки газогидратного массива и, следовательно, расстоянием между скважинами при оптимальном давлении закачки CO_2 , исходя из минимального времени замены.

Уравнение (4.12) определяет величину расстояния между скважинами и описывает результаты лабораторных исследований. Расчетным путем было определено, что расстояние между скважинами при оптимальном давлении закачки CO_2 равном $P_{\text{опт}} = 9,6$ МПа и при температуре газогидратной залежи $t = +7 \dots +8$ °С, составило 30 м. Т.е. струя углекислого газа, замещающая метан в гидрате, благодаря определенному экспериментальным путем коэффициенту диффузии сможет проникнуть в гидрат на 30 м.

При рассмотрении процесса воздействия газовой струи на газогидратную залежь, принимается, что обработка происходит в пределах определенной площади (объема), размер которой зависит от некоторых технологических и природных параметров, таких как давление подачи углекислого газа в забой гидрата, угол разлета газовой струи, глубина разработки, пластовое давление, угол залегания газогидратного пласта, температура, существующая на данной глубине разработки.

Для определения длины проникновения струи углекислого газа в газогидратный массив, а также площади обработки массива, предлагается детальное рассмотрение схемы насадки с высоконапорными форсунками, используемой для подачи углекислого газа в забой газового гидрата (рис. 4.10).

Т.к. струя газа, выходящая из форсунки (рис. 4.11), образует равнобедренный треугольник с углом у его вершины – 60° (угол разлета струи), следовательно, площадь данного треугольника рассчитывается по следующей

формуле:

$$S = \frac{1}{2} \cdot d \cdot l = l^2 \cdot \operatorname{tg} 30^\circ = l^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{3}, \text{ м}^2 \quad (4.13)$$

Следовательно, выразив d из уравнения (4.13), получим высоту отработки газового гидрата в конечной точке:

$$d = \frac{2 \cdot S}{l}. \quad (4.14)$$

В результате расчетов было определено, что площадь отработки при оптимальных технологических параметрах равна $S = 144347 \text{ м}^2$, высота отработки газового гидрата в конечной точке равна $d = 577 \text{ м}$.

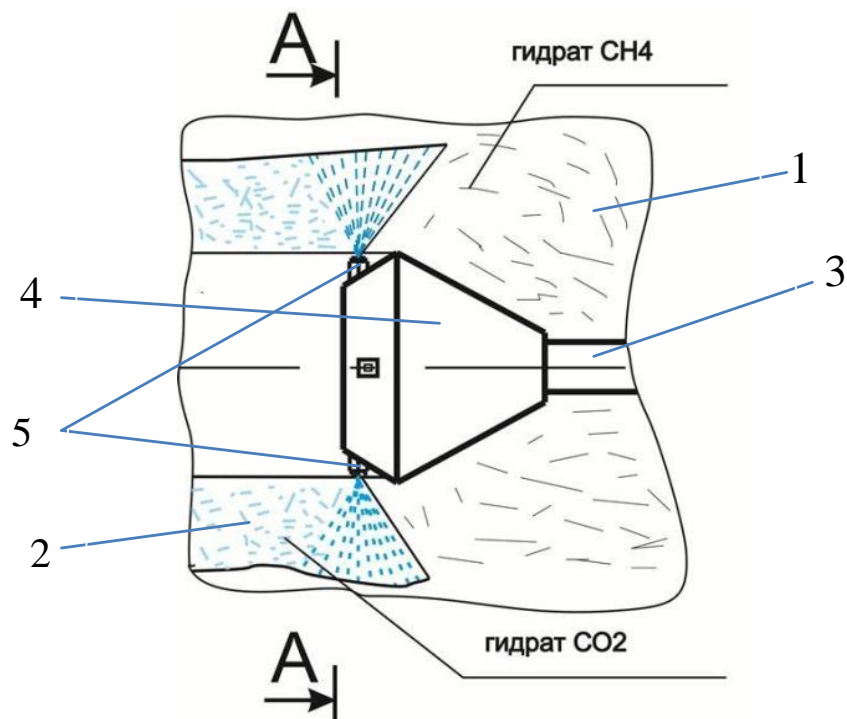


Рис. 4.10. Схематическое изображение высоконапорной насадки для закачивания углекислого газа: 1 – исходный газовый гидрат метана; 2 – формирования газогидрата CO_2 ; 3 – буровая труба; 4 – насадка; 5 – высоконапорная форсунка для подачи CO_2

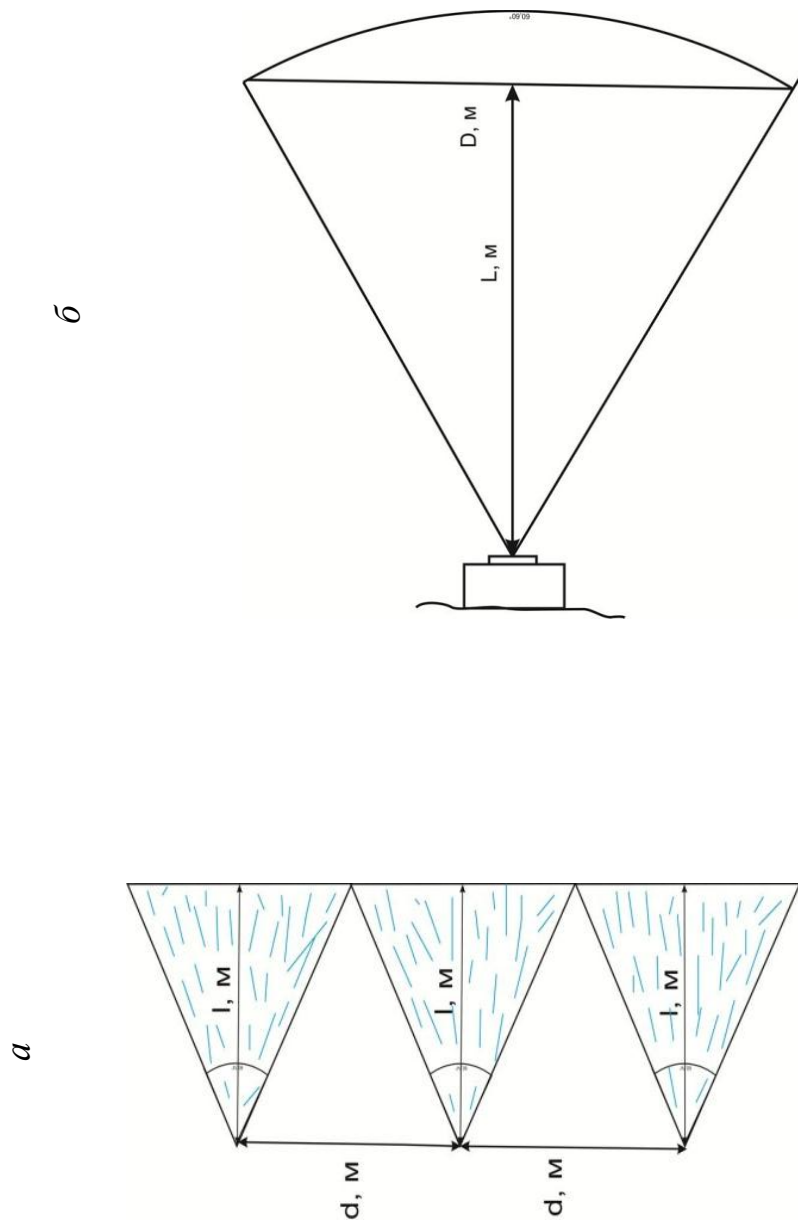


Рис. 4.1.1. Схематическое изображение зоны отработки газового гидрата: *a* – зона отработки; *b* – длина проникновения газовой струи в газогидрат; *d* – основание треугольника, т.е. высота отработки газового гидрата в конечной точке (до откачивающей скважины), м; *l* – высота треугольника, т.е. длина проникновения газовой струи в газовый гидрат, м

Следующим этапом был расчет производительности скважин и соотношение объемов замещения газа CH_4 на CO_2 .

Согласно исследованиям А.Г. Гройсмана [89], теплофизические параметры твердого гидрата равны:

- теплопроводимость $\lambda_1 = 0,38$ Вт/м·К;
- удельная теплоемкость твердого гидрата $C_1 = 2880$ Дж/кг·К;
- плотность газового гидрата $\rho_1 = 680$ кг/м³;
- удельная теплота разложения $L = 533000$ Дж/кг.

Температуру фазового перехода гидрата на глубине 700 м вычисляем по формуле [90]:

$$T_{ф.п.} = 9,75 \cdot \ln(P) - 0,7. \quad (4.15)$$

Давление существующие в газогидратном пласте, принимаем равным 7 МПа. Далее рассчитываем критическую температуру CO_2 для заданных условий. Критическое температура – это температура, при которой газ еще не переходит в жидкое состояние, каким бы не было давление:

$$T_{ф.п.} = 9,75 \cdot \ln 4 - 0,7 = 9,75 \cdot 1,39 - 0,7 = 9,75 \cdot 1,39 - 0,7 = 12,82 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4.16)$$

Данная температура способствует предотвращению перехода газа в жидкость. Т.е., если температура будет превышать 12,82 °С, то газ CO_2 перейдет в жидкость.

Согласно литературным данным [91, 92, 102], при разложении гидрата CH_4 теоретически при 0 °С выделяется 2,2 кДж/моль теплоты, которое соответствует теплоте, поглощающейся при плавлении льда. Именно эта теплота пойдет на образование CO_2 -гидрата. Согласно существующим данными [92, 97, 101, 112], для образования гидрата $CO_2 \cdot 6H_2O$ необходимо 1,1 кДж/моль теплоты. Т.е. замещение метана (CH_4) на углекислый газ (CO_2) будет вестись в отношении 1:2.

$$1 \text{ моль } CH_4 = 16 \text{ кг } CH_4;$$

$$1 \text{ моль } CO_2 = 44 \text{ кг } CO_2.$$

Из этого следует, что соотношение будет следующим:

$$16 \text{ кг } CH_4 : 44 \cdot 2 \text{ кг } CO_2;$$

$$16 \text{ кг } CH_4 : 88 \text{ кг } CO_2;$$

$$1 \text{ кг } CH_4 : 5,5 \text{ кг } CO_2.$$

Зная соотношение объемов газов, можно рассчитать объем и массу закачиваемого углекислого газа:

Объем закачиваемого CO_2 на глубину 700 м от поверхности моря за один раз составляет:

$$V = h \cdot S = h \cdot \pi \cdot r^2 = 700 \cdot 3,14 \cdot 0,1^2 = 21,98 \text{ м}^3. \quad (4.17)$$

Исходя из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot RT.$$

Масса закачиваемого CO_2 составит:

$$m_{CO_2} = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{4 \cdot 10^6 \cdot 18,84 \cdot 44 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 283} = 1410 \text{ кг} \quad (4.18)$$

$$m_{CH_4} = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{4 \cdot 10^6 \cdot 18,84 \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 283} = 512,71 \text{ кг} \quad (4.19)$$

Следовательно, за один прогон сможем получить 256,36 кг метана (CH_4) (1410 кг : 5,5 = 256,36 кг).

Последующие расчеты производим, основываясь на учебном пособии Чухаревой Н.В. [93, 96].

Рассчитаем скорость подачи CO_2 по трубе, исходя из формулы Рейнольдса.

$$R_e = \frac{D \cdot U \cdot \rho}{\mu}, \quad (4.20)$$

где D – внутренний диаметр трубы, м;

U – скорость потока, м/с;

μ – динамическая вязкость среды, Па·с;

ρ – плотность среды, кг/м³.

При значениях числа R_e , не превышающих 2000, режим движения потока обычно бывает ламинарным (такое движение, при котором жидкость или газ перемещаются слоями без перемешивания). Следовательно, параметр R_e принимаем равным 2000.

Из этого следует, что скорость потока рассчитаем по формуле:

$$U = \frac{R_e \cdot \mu}{D \cdot \rho}. \quad (4.21)$$

Динамическую вязкость среды μ рассчитаем следующим образом:

$$\mu = \mu_0 \cdot (273 + C) \cdot \frac{\left(\frac{T}{273}\right)^{1,5}}{T + C}, \quad (4.22)$$

где μ_0 – вязкость газа при нормальных условиях, Па·с;

C – коэффициент Сатерленда, для $CO_2 = 254$, для $CH_4 = 162$

Следовательно, динамическая вязкость газа CO_2 для заданных условий:

$$\text{Для } CO_2: \mu = 137 \cdot 10^{-7} (273 + 254) \cdot \frac{\left(\frac{283}{273}\right)^{1,5}}{283 + 254} = 141,9 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

μ_0 для $CO_2 = 137 \cdot 10^{-7}$ Па·с – вязкость CO_2 при нормальных условиях, Па·с;

$T = 273 + 10 = 283$ К – температура на заданной глубине, К.

Рассчитаем динамическую вязкость газа CH_4 для заданных условий:

$$\text{Для } CH_4: \mu = 104 \cdot 10^{-7} (273 + 162) \cdot \frac{\left(\frac{283}{273}\right)^{1,5}}{283 + 162} = 107,3 \cdot 10^{-7} \text{ Па}\cdot\text{с};$$

μ_0 для $CH_4 = 104 \cdot 10^{-7}$ Па·с – вязкость CH_4 при нормальных условиях, Па·с;

Согласно данным Чухаревой Н.В. [93] вязкость газов не зависит от давления при его значении до 5 – 7 МПа.

Теперь выразим плотность ρ из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$\rho = \frac{M \cdot P}{R \cdot T}, \quad (4.23)$$

где M – молярная масса, кг/моль;

P – давление, Па;

R – газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль;

T – температура, К.

Плотность газа CO_2 для заданных условий составит:

$$\text{Для } CO_2 \quad \rho_{CO_2} = \frac{44 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 283} = 74,84 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность газа CH_4 для заданных условий составит:

$$\text{Для } CH_4 \quad \rho_{CH_4} = \frac{16 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^6}{8,31 \cdot 283} = 27,21 \text{ кг/м}^3.$$

Следовательно, скорость движения газов по трубопроводу составит:

$$U_{CO_2} = \frac{2000 \cdot 141,9 \cdot 10^{-7}}{0,2 \cdot 74,84} = 0,002 \text{ м/с}$$

$$U_{CH_4} = \frac{2000 \cdot 107,3 \cdot 10^{-7}}{0,2 \cdot 27,21} = \frac{0,02146}{5,442} = 0,004 \text{ м/с}$$

Чтобы рассчитать, за сколько времени газ CO_2 пройдет трубу в 700 м, используем общеизвестную формулу:

$$g = \frac{S}{t}, \text{ м/с.} \quad (4.24)$$

Следовательно, выразив величину времени t из уравнения (2.23), получим:

$$t = \frac{S}{g}, \quad (4.25)$$

где g – скорость движения газа по трубе, м/с;

S – длина трубопровода, 700 м;

t – время, сут.

Подставив значения в формулу (4.25), получим

$$t = \frac{700}{0,002} = 350000 \text{ с} = 583 \text{ мин} = 9,7 \text{ ч} = 2,4 \text{ сут.}$$

Следовательно, время выкачивание газа CH_4 на поверхность составит:

$$t = \frac{700}{0,004} = 175000 \text{ с} = 2916 \text{ мин} = 48,6 \text{ ч} = 0,5 \text{ сут.}$$

В табл. 4.1 представлены основные технологические параметры процесса отработки газового гидрата и диапазон их изменения.

Таблица 4.1

Основные технологические параметры процесса отработки газового гидрата и диапазон их изменения

| Основные параметры | Диапазон изменения |
|---|--------------------|
| Давление подачи газа P , МПа | 7 – 10 |
| Диаметр струеформирующей насадки d_0 , м | 0,002 – 0,003 |
| Температура подаваемого газа, °С | +8...+10 |
| Оптимальная длина проникновения газовой струи в газогидратный массив, м | 30 |

4.5. Экономическая оценка внедрения технологий скважиной добычи

4.5.1 Экономическая оценка внедрения технологии утилизации метана угольных шахт с помощью газогидратных технологий на примере шахты «Красноармейская-Западная №1» ШУ «Покровское»

1. На первом этапе определяется суточное количество газовых гидратов, которое можно получить из одной дегазационной скважины.

По информации, полученной от специалистов участка дегазации шахты «Красноармейская-Западная №1», среднесуточный дебит одной скважины составляет в среднем 15000 м^3 при концентрации метана от 87 до 98%. Зная, что в 1 м^3 газового гидрата при равновесных условиях находится $150 - 160 \text{ м}^3$ газа, рассчитаем суточный объем получаемого газогидрата:

$$V_{ггс} = \frac{Q_{скв}}{V_2} = 100 \text{ м}^3/\text{сут}, \quad (4.26)$$

где $Q_{скв}$ – дебит скважины, $\text{м}^3/\text{сут}$;

V_2 – средний объем газа в 1 м^3 газового гидрата, м^3 .

2. Определяем время, требуемое для образования 8 м^3 газового гидрата, исходя из общего полезного объема применяемой мобильной установки (9 м^3).

Данный параметр напрямую зависит от дебита скважины, производительности оборудования, полезного объема реактора и т.д. Учитывая полезный объем реактора – $V_{общ} = 0,06 \text{ м}^3$, который заполняется гидратами за $T_u = 20$ мин, рассчитаем нужное время для создания 8 м^3 гидрата:

$$V_{общ} = \frac{T_u}{V_{общ}} = \frac{20}{0,06} = 333 \text{ мин} = 5,6 \text{ ч}. \quad (4.27)$$

3. Расчет стоимости оборудования предлагаемой мобильной установки.

| Наименование | Цена, грн |
|---|-----------|
| 1 | 2 |
| Редуктор давления газа | 500 |
| Ротаметр (прибор для измерения расхода газа) | 3000 |
| Газоанализатор TESTO 330 LL | 40000 |
| Вентили | 500 |
| Фильтр воды (FF06-1/2" AA) | 900 |
| Водяной насос H-WORLD JS 80 | 1900 |
| Редуктор давления воды (Honeywell D06F-1A) | 2700 |
| Штуцер ввода газу M6/d5 | 130 |
| Тонкоструйные форсунки высокого давления «Lechler» | 200 |
| Изготовление герметического корпуса реактора в форме циклона из нержавеющей стали | 3000 |
| Компрессор FORTE V-0.4/50 | 8000 |
| Шнек для выдавливания гидрата | 500 |
| Манометри ДМ СГ 05100-01М 0...250 КПа | 1500 |
| Спирограф микропроцессорный портативный СМП-21-01-«Р-Д» | 13000 |
| Газовый хроматограф Shimadzu GC-2014 | 30,000 |
| Газель рефрижератор термобудка | 375,000 |
| Общая стоимость оборудования | 478,130 |

4. Расчет экономической целесообразности применения предлагаемой технологии на примере с. Богдановка (Павлоградский р-н, Днепропетровская обл.).

На данный момент в с. Богдановка находится 2046 домов (данные Богдановской сельской рады), из них только 20 домов газифицированы. Следовательно, количество домов требующих подключение газа в селе составляет:

$$N_0 = 2046 - 20 = 2026 \text{ домов.} \quad (4.28)$$

Стоимость газа для частного сектора по состоянию на 01.04.2015 составляет: 3,60 грн/м³ – при потреблении газа до 200 м³/год, 7,19 грн/м³ – при потреблении более 200 м³/год [113].

Следовательно, средняя стоимость газа в месяц составляет:

$$C_{cp} = (3,60 + 7,19)/2 = 5,34 \text{ грн/м}^3. \quad (4.29)$$

Рассчитаем минимальное потребление газа одним домом в год:

$$V_{год} = 200 \cdot 12 = 2400 \text{ м}^3/\text{год}, \quad (4.30)$$

где 200 – минимальное потребление газа одним домом в месяц, $\text{м}^3/\text{мес.}$;

12 – количество месяцев в году.

Тогда потенциальное количество газа потребляемого всеми не газифицированными домами с. Богдановка составит:

$$V_2 = V_{год} \cdot N_d = 2400 \cdot 2026 = 4\,862\,400 \text{ м}^3/\text{год}. \quad (4.31)$$

Следовательно, стоимость количества потребляемого газа всем селом в год составит:

$$C_{общ} = V_2 \cdot C_{cp} = 25\,965\,216 \text{ грн/год}. \quad (4.32)$$

Время нужное для обеспечения месячного потребления газа для одного дома, используя одну машину-рефрижератор составит:

$$T_m = \frac{200T_{общ}}{8} = 140 \text{ ч} = 5,8 \text{ сут}, \quad (4.33)$$

где 200 – минимальное количество потребляемого газа одним домом в месяц, $\text{м}^3/\text{мес.}$;

8 – используемый объем машины-рефрижератора, м^3 .

Следовательно, время, требуемое для обеспечения одного дома газом на год (при потреблении газа $2400 \text{ м}^3/\text{год}$) одной машиной, составит:

$$T_{год} = T_m \cdot 12 = 70 \text{ сут}, \quad (4.34)$$

где $T_{год}$ – количество времени, требуемое для обеспечения одного дома газом на год, сут;

12 – число месяцев в году.

При условии, что процесс утилизации метана из дегазационной скважины будет осуществляться круглосуточно, то, для обеспечения села нужным количеством газа в год, одной скважине потребуется следующее количество времени:

$$T_c = \frac{V_c}{Q_{скв}} = 324 \text{ сут}, \quad (4.35)$$

где T_c – количество времени требуемое для обеспечения всего села газом на год, сут.

Для того, чтобы рассчитать приблизительное время через которое окупится предлагаемая установка на базе машины-рефрижиратора, сначала рассчитаем стоимость газа для одного дома в месяц:

$$Ц_{см} = Ц_{ср} \cdot 200 = 1068 \text{ грн/мес}. \quad (4.36)$$

Потребление газа в месяц всеми домами составит:

$$Ц_{в.м} = Ц_{см} \cdot N_{д} = 2163368 \text{ грн/мес}. \quad (4.37)$$

Тогда, стоимость потребляемого газа всем селом в день составляет:

$$Ц_{в.д} = \frac{Ц_{в.м}}{30} = 72112 \text{ грн/сут}.$$

Учитывая стоимость предлагаемой установки – 478130 грн и стоимость потребляемого газа всем селом в день – 72112 грн/сут, не беря во внимание расходы на транспорт газа мобильной установкой, предлагаемая установка окупится через 7 дней (504784 грн).

4.5.2 Экономическая оценка внедрения технологии скважинной добычи метана из природных газовых гидратов

1. На первом этапе расчетов определяется необходимое количество скважин для добычи метана и закачки углекислого газа на разрабатываемой площади 50 км².

Площадь выемочного поля составляет $S_{п} = 500 \text{ км}^2 = 50 \cdot 10^6 \text{ м}^2$, расстояние между скважинами равняется 30 м. Все поле можно разбить на квадраты, каждый состоящий из четырех скважин, следовательно, можно определить площадь одного квадрата:

$$S_{кв} = 500^2 = 25 \cdot 10^4 \text{ м}^2, \quad (4.38)$$

где $S_{кв}$ – площадь разрабатываемого квадрата (зоны), м².

Количество квадратов определяется по следующей формуле:

$$N_{кв} = \frac{S_{II}}{S_{кв}} = \frac{50 \cdot 10^6}{25 \cdot 10^4} = 200 \text{ шт.} \quad (4.39)$$

где $N_{кв}$ – количество разрабатываемых квадратов, шт.

Т.к. каждый квадрат состоит из четырех скважин, две из которых общие со смежным квадратом, следовательно, количество квадратов $N_{кв}$ умножаем на два и получаем:

$$N_{скв} = N_{кв} \cdot 2 = 400 \text{ скважин.} \quad (4.40)$$

2. Количество метана, которое можно добыть на разрабатываемой площади и с каждой скважины и количество закачиваемого CO_2 .

Учитывая, что длина газогидратной залежи составляет $l = 50$ км, ширина $W = 50$ км, мощность пласта $h = 100$ м, следовательно, объем залежи будет равен:

$$V_{зал} = l \cdot w \cdot h = 50 \cdot 50 \cdot 0,1 = 250 \text{ км}^3, \quad (4.41)$$

где $V_{зал}$ – объем обрабатываемой залежи, км³.

Учитывая, что 30% объема всей залежи составляют породы [17, 23, 24, 46, 94, 98, 105, 106], следовательно:

$$V_{пор} = 250 \cdot 0,3 = 75 \text{ км}^3, \quad (4.42)$$

где $V_{пор}$ – объем газогидратной залежи заполненный породами, км³.

Полезный объем газовых гидратов составляет:

$$V_{пол} = V_{зал} - V_{пор} = 250 - 75 = 175 \text{ км}^3, \quad (4.43)$$

где $V_{пол}$ – объем газовых гидратов, подлежащий разработке, без учета объема пород, км³.

Беря во внимание установленный с помощью литературных источников и лабораторных исследований факт, что 1 м³ газового гидрата содержится мини-

мум 160 м^3 метана, общее количество метана на разрабатываемой площади будет равняться:

$$V_{CH_4} = V_{пол} \cdot 160 = 175 \cdot 160 = 28000 \text{ км}^3 = 28 \cdot 10^{12} \text{ м}^3, \quad (4.44)$$

где V_{CH_4} – количество метана, содержащееся на разрабатываемой площади, м^3 .

Учитывая рассчитанное количество скважин на всей разрабатываемой площади, можно рассчитать производительность каждой скважины за весь срок ее эксплуатации:

$$Q_{скв} = \frac{V_{CH_4}}{N_{скв}} = \frac{28000}{400} = 70 \text{ км}^3, \quad (4.45)$$

где $Q_{скв}$ – производительность каждой скважины за весь срок ее эксплуатации, км^3 .

Количество CO_2 , которое должно быть закачено во все скважины должно быть в 2,5 раза больше количества добываемого метана, следовательно:

$$Q_{CO_2} = V_{CH_4} \cdot 2,5 = 70 \cdot 2,5 = 175 \text{ км}^3, \quad (4.46)$$

где Q_{CO_2} – количество углекислого газа, которое должно быть закачено в скважины для вытеснения метана, км^3 .

3. Определяем себестоимость разработки газогидратной залежи площадью 144347 км^2 .

Учитывая цену на природный газ в настоящее время – 500 дол. за 1000 м^3 , следовательно, $28 \times 10^{12} \text{ м}^3$ метана будут стоить $C_{газ} = 5$ млрд дол. Основываясь на данных Министерства энергетики и угольной промышленности Украины 1 км морского бурения стоит 40 млн грн, следовательно, 400 км бурения (400 скважин) будет стоить $C_{скв} = 16$ млрд грн. Учитывая курс доллара к гривне – 1:12, стоимость бурения 400 скважин составит 1,3 млрд дол.

Следовательно, чистая прибыль по разработке данного газогидратного месторождения за все время составит:

$$П = C_{газ} - C_{скв} = 5 - 1,3 = 3,7 \text{ млрд дол.}, \quad (4.47)$$

где Π – чистая прибыль от разработки выбранного газогидратного месторождения, доллары.

Учитывая, что за один «прогон» слой гидрата отрабатывается за 20,8 сут, таких прогонов нужно осуществить как минимум 3, следовательно, одна скважина отработает нужную площадь газового гидрата за 62,4 сут. Если одновременно бурить по 10 скважин, то все количество газа метана будет добыто за 2400 сут, что равняется 6,5 лет. Следовательно, прибыль в год составит:

$$\Pi_{год} = \frac{\Pi}{6,5} = 0,6 \text{ млрд дол.} \quad (4.48)$$

Выводы

1. Глубина проникновения струи углекислого газа в метановый гидрат является рациональным расстоянием между скважинами, зависит от величины давления подачи CO_2 при постоянной температуре среды и описывается параболической зависимостью: при увеличении давления подачи до 9,6 МПа коэффициент диффузии увеличивается до своего максимального значения; выше и ниже этого значения проникновение струи в гидрат происходит на незначительную глубину.

2. В результате лабораторных исследований по замене метана на углекислый газ, был получен коэффициент замены газов, который описывает зависимость объема добытого количества CH_4 из гидрата от закачиваемого в гидрат CO_2 .

Скорость замены газов зависит от оптимального давления P_{opt} закачки CO_2 в предварительно созданный гидрат. Максимального значения скорость замены достигает при давлении на 20% выше равновесного давление существования газового гидрата и составляет 0,9 – 1 м/ч.

3. При замене CH_4 на CO_2 в предварительно созданном газовом гидрате, замена происходит только на 70 – 80%, т.е. в результате получается смешанный гидрат состоящий из двух газов одновременно: CH_4 – 20%, CO_2 – 80%.

4. Предложена схема фазовых переходов происходящих в гидрате в процессе замены CH_4 на CO_2 , позволяющая предсказывать три этапа протекания процесса.

5. Расчетным методом было определено, что закачиваемый объем углекислого газа по трубопроводу к газовому гидрату в 2 раза меньше добываемого метана на поверхность, что объясняется строением и свойствами молекул газа CO_2 .

6. Представленная оценка эффективности внедрения технологии утилизации газовой смеси угольных шахт с концентрацией метана от 90% на примере шахты «Красноармейская-Западная №1» ШУ «Покровское» для условий с. Богдановка с населением 5000 человек подтверждает целесообразность использования предлагаемой технологии, учитывая использование хотя бы только одной из десяти дегазационных скважин со средним дебитом $15000 \text{ м}^3/\text{сут}$.

7. Представленная оценка эффективности внедрения технологии скважинной добычи метана из природных газовых гидратов для залежи площадью $50 \times 10^6 \text{ м}^2$ с содержанием в ней пород до 30% подтверждает целесообразность использования предлагаемой технологии для характеристик выбранной газогидратной залежи с закачкой в нее углекислого газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная научно-практическая задача по обоснованию оптимальных параметров создания газовых гидратов из метана дегазационных скважин угольных шахт и добычи метана из природных газовых гидратов.

Основные результаты исследований состоят в следующем:

1. Выполнен анализ современного состояния газогидратных технологий и возможность их использования при разработке способов утилизации метана дегазационных скважин угольных шахт при концентрации метана от 85 до 95%, а также возможного использования газогидратных технологий для скважинной добычи метана из газовых гидратов с помощью вытеснения метана углекислым газом.

2. Предложена методика исследования процесса фазовых переходов при создании метаногидрата при разных термобарических условиях, что позволяет определить особенности влияния изменения параметров гидратообразования на скорость этого процесса.

3. Установлена логарифмическая зависимость скорости формирования метаногидрата от концентрации добавляемого ПАВ, которая описывается эмпирическим уравнением $t = 1,128\ln(n) + 6,3533$ – при добавлении ПАВ от 0,3 до 3 мг/л и $t = 2,4498\ln(n) - 4,7421$ – при добавлении ПАВ от 4 до 8 мг/л. Данные закономерности дают возможность прогнозировать скорость формирования газовых гидратов из метана дегазационных скважин в промышленных условиях.

4. Установлена линейная зависимость времени создания газового гидрата из метана дегазационных скважин от количества солей в шахтной воде, которая описывается эмпирическим уравнением $t = 1,1786n + 5,7143$ и экспоненциальная зависимость изменения давления гидратообразования от температуры при добавлении солей 40 г/л – $P = 28,39e^{0,1144t}$. Это дает возможность прогнозировать

не только термобарические условия гидратообразования при использовании шахтной воды, а и требуемое на это время.

5. Получен новый эмпирический коэффициент сжатия газа при его переходе в газогидратное состояние $K_{см.г} = K_{см} / V_{зак}$, который учитывает степень сжатия метана после его введения в реактор под давлением 5 МПа и температурой +9 °С.

6. Разработана технологическая схема утилизации метана дегазационных скважин угольных шахт, которая реализуется с помощью каптирования метана на поверхности, перевода его в твердое газогидратное состояние при температуре $t = +7...+9$ °С, давлении $P = 5$ МПа и концентрации метана от 85 до 98%. Обоснована последовательность технологических операций по переводу метана в твердое состояние для исследовательских участков шахты «Красноармейская-Западная №1» ШУ «Покровское».

7. Обоснована целесообразность применения предлагаемого способа утилизации метана угольных шахт на основе установления срока окупаемости газогидратной промышленной установки, учитывая средний дебит одной дегазационной скважины.

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Макогон Ю.Ф. «Газогідрати – додаткове джерело енергії України / Ю.Ф. Макогон // Нафтогазова і газова промисловість. – 2010. – № 3. – С. 5 – 7.
2. Шахтный метан: борьба с парниковыми выбросами // Эско: электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы». – 2006. – № 1 (<http://www.capstone.ru>).
3. Ярунин С.А. Технология извлечения метана из вентиляционных струй шахт / С.А. Ярунин, В.Н. Королева, Ю.Г. Анпилогов. – М.: Изд-во МГГУ, 1997. – № 6. – С. 88 – 89.
4. Безпфлюг В.А. Экономическая оценка различных технологий утилизации шахтного метана / В.А. Безпфлюг, В.В. Касьянов // Уголь Украины. – 2008. – № 1. – С. 47 – 48.
5. Крейнин Е.В. Возможна ли рентабельная добыча метана угольных месторождений? / Е.В. Крейнин // Уголь. – 2005. – № 6. – С. 39 – 42.
6. Алексеев А.Д. Физическое состояние метана в ископаемом угле в аспекте его извлечения / А.Д. Алексеев, А.Н. Молчанов // Горн. нформ.-аналит. бюл.: тр. научн. симпозиума «Неделя горняка – 2010». – С. 113 – 122.
7. Безпфлюг В.А Опыт утилизации шахтного метана в ФРГ и возможности его утилизации в России / В.А. Безпфлюг // Уголь. – 2006. – № 8. – С. 31 – 38.
8. Гошовский С.В. Энергетический потенциал метана угольных шахт Украины и возможности его освоения / С.В. Гошовский, П.Т. Сиротенко. – К.: УкрГГРИ. – С. 9 – 22.
9. Булат А.Ф. Пути развития метановой отрасли на Украине (концепция решения энергетических проблем Украины при использовании метана угольных пластов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов с улучшением качества окружающей среды в угледобывающих регионах / А.Ф. Булат // Эско: электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы». – 2007. – № 2 (http://www.esco-escosys.narod.ru/2007_2/art162).
10. Cox J.L. (ed.). Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence and Recovery / J.L. Cox // Woburn: Butterworth Publishers, 1983.
11. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gas / E.D. Sloan, M. Dekker. – New York, 1997. – 705 p.

12. Гулиянц С.Т. Физико-химические особенности газовых гидратов: учеб. пособ. по курсу «Физическая химия газовых гидратов» / Гулиянц С.Т., Егорова Г.И., Аксентьев А.А. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010.

13. Истомин В.Я. Газовые гидраты в природных условиях / В.Я. Истомин, В.С. Якушев. – М: Недра, 1992. – 236 с.

14. Gas hydrate deposits of the Black Sea's trough: currency and features of development / V. Bondarenko, E. Maksymova, K. Ganushevych [etc.] // XXII Szkoła eksploatacji podziemnej: Materiały konferencyjne. – Krakow: Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Akademia Górniczo-Hutnicza, 2013. – S. 66 – 69.

15. Scientific bases of methods and technologies of gas hydrates deposits underground mining / V. Bondarenko, E. Maksymova, K. Ganushevych [etc.] // Materials of the 23 World Mining Congress, 11-15 August. – Montreal. – P. 117 – 127.

16. Королева В.Н. Научное обоснование и разработка технологических решений по повышению безопасности горных работ на базе эффективной дегазации с утилизацией метана на основе газогидратных процессов: дисс. ... доктора техн. наук: 05.26.03; 25.00.36 / В.Н. Королева. – М., 2005. – 434 с.

17. Дмитриевский А.Н. Газогидраты морей и океанов – источник углеводородов будущего / Н. Дмитриевский, И.Е. Баланюк. – М., 2000. – 399 с.

18. Бык С.Ш. Газовые гидраты / Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. – М.: Химия, 1980. – 296 с.

19. Калачева Л. Механохимические превращения синтетических гидратов природного газа: дисс. ... кандидата техн. наук: 02.00.13 / Л. Калачева. – Томск. 2010. – 109 с.

20. Гинсбург Г.Д. Субмаринные газовые гидраты / Г.Д. Гинсбург, ВЛ. Соловьев. – Спб.: ВНИИ-Океангеология. – 1994. – 199 с.

21. Jiwoong Seol. Natural gas hydrate as a potential energy resource: From occurrence to production / Jiwoong Seol, Huen Lee // Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. – Vol. 30, Issue 4. – P. 771 – 786.

22. Розробка методів пошуку, технічних засобів і технологій освоєння ресурсів газу з газогідратних покладів Чорного моря: звіт про НДР / ДК-21-13-п. за період з 01.01 по 30.06.13 рр.

23. Васильев В.И. Численное исследование разложения газовых гидратов,

сосуществующих с газом в природных пластах / В.И. Васильев, В.В. Попов, Г.Г. Цыпкин // Известия РАН. Механика жидкости газа. – 2006. – № 4. – С. 127 – 134.

24. Mingjun Y. Influence of Pore Size, Salinity and Gas Composition upon the Hydrate Formation Conditions / Y. Mingjun, S. Yongchen // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2010. – P. 292 – 296.

25. Methane efflux from marine sediments in passive and active margins: estimations from bioenergetic reaction-transport simulations / A.W. Dale, P.V. Cappellen, D.R. Aguilera [etc.] // Earth Planet. Sci. Lett. – 2008. – P. 329 – 344. (doi:10.1016/j.epsl.2007.09.026).

26. История исследований газовых гидратов озера Байкал. Аналитика/нефть и газ. 16.02.2012. <http://neftegaz.ru/analysis/view/7730>.

27. James P. Kennett. Department of geological sciences and marine science institute University of California Santa Barbara / James P. Kennett. – 2002.

28. Дядин Ю.А. Газовые гидраты / Ю.А. Дядин, А.Л. Гуцин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 54 – 64.

29. Васильев В.Г. Газовые и газоконденсатные месторождения: справочник / Васильев В.Г., Ермаков В.И., Жабреев И.П. – М.: Недра, 1983. – 376 с.

30. Гинсбург Г.Д. Геологические модели газогидратообразования / Г.Д. Гинсбург, В.А. Соловьев // Литология и полезные ископаемые. – 1990. – № 2. – С. 76 – 87.

31. Kvenvolden K.A. Methane Hydrate – A Major Reservoir of Carbon in the Shallow Geosphere? / K.A. Kvenvolden // Chemical Geology. – 1988. – Vol. 71. – P. 41 – 51.

32. Закиров С.Н. Влияние процесса разложения гидратов на разработку Мессояхского месторождения / Закиров С.Н., Дубровский Д.Н., Толкач В.М. – М: ВНИИЭгазпром, 1989. – 23 с.

33. Okudu Y. Natural gas hydrate / Y. Okudu // J. Japan Soc. Energy and Resources. – 1994. – № 1. – P. 40 – 46.

34. Гранина Л.З. Гидраты метана в поверхностном слое глубоководных осадков озера Байкал / Л.З. Гранина // Геология и геофизика. – 2003. – № 1 – 2, Т. 42. – С. 362 – 372.

35. Голдырев Г.С. Осадкообразование и четвертичная история котловины

озера Байкал / Голдырев Г.С. – Новосибирск: Наука, 1982. – 182 с.

36. Trofimuk A.A. Accumulation of natural gases in zones of hydrate – formation in the hydrosphere / A.A. Trofimuk, N.V. Cherskiy, V.P. Tsarev. – Dokl. Akad. Nauk SSSR 212. – 1973. – P. 931 – 934.

37. Buffett B. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean Earth Planet / B. Buffett, D. Archer // Sci. Lett. – 2004. – P. 185 – 199 (doi:10.1016/j.epsl.2004.09.005).

38. Решетников А.М. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К / В.А. Истомин, А.Н. Нестеров, Е.М. Чувилин [и др.] // Газохимия. – М.: ЗАО «Метапроцесс», 2008. – № 3(2) – С. 30 – 44.

39. Turner D. Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions: Ph.D. thesis / D. Turner. – Colorado School of Mines, Golden, CO. 2005.

40. Газовые гидраты мирового океана / И.Ф. Глумов, А.И. Глумов, Ю.Б. Казмин [и др.] // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2005. – Вып. № 2. – С. 30 – 40/

41. The scientific basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment: Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Cambridge, MA: Cambridge University Press. – 2007. – 999 p.

42. Brad Plumer. Are methane hydrates the next big energy source? / Brad Plumer // The Washington Post, 2013.

43. Kvenvolden K.A. Gas hydrates – geologic perspective and global change / K.A. Kvenvolden // Review of Geophysics. – 1993. #31. – P. 173 – 187.

44. Виноградова О. Газогидраты. Взгляд в 2025 год / О. Виноградова // Нефтегаз. вертикаль. – 2000. – № 2. – С. 130 – 133.

45. Васильев А. Оценка пространственного распределения и запасов газогидратов в Черном море / А. Васильев, Л. Димитров // Геология и геофизика. – 2002. – № 7. – Т. 43. – С. 61 – 67.

46. Methane in the northern Black Sea: characterization of its geomorphological and geological environments / Starostenko V.I., Rusakov O.M., Shnyukov E.F. [etc.] // Geological Society of London 2010.

47. Гожик П.Ф. К проблеме промышленного освоения черноморских га-

зогидратов в прибрежье Украины / П.Ф. Гожик, В.А. Краюшкин, В.П. Ключко // Геологический журнал. – 2004. – № 2. – С. 7 – 20.

48. Шнюков Е.Ф. К природе газогидратов и нефти / Е.Ф. Шнюков, Дж.Ф. Кенни, В.А. Краюшкин // Геологический журнал. – 2002. – № 3. – С. 11 – 18.

49. Корсаков О.Д. Газовые гидраты Черноморской впадины / О.Д. Корсаков, Ю.А. Бяков, С.Н. Ступак // Советская геология. – 1989. – № 12. – С. 4 – 10.

50. Соловьёв В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое / В.А. Соловьёв // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 48. – С. 59 – 69.

51. Решетников А.М. Экспериментальное изучение метастабильных состояний при диссоциации газовых гидратов ниже температуры 273 К: дисс. ... кандидата техн. наук / Решетников А.М. – Тюмень, 2010. – 123 с.

52. Амиян В.А. Повышение производительности скважин / В.А. Амиян. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 304 с.

53. Борнацкий И.И. Основы физической химии / И.И. Борнацкий. – К.: Техника, 1966. – 335 с.

54. Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М.: Высшая школа, 1980. – 440 с.

55. Пикин С.А. Жидкие кристаллы / С.А. Пикин, Л.М. Блинов. – М.: Наука, 1982. – 208 с.

56. Газогидраты: технологии добычи и перспективы разработки // Аналитический центр при правительстве РФ. Информационная справка, 2013. – 22 с.

57. Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide / H. Lee, Y. Seo, Y.T. Seo [etc.] // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2003. – # 42(41). – P. 5048 – 5051.

58. Magnetic Resonance Imaging of Methane-Carbon Dioxide Hydrate Reactions in Sandstone Pores / A. Graue, B. Kvamme, B. Baldwin [etc.] // In: SPE Ann Tech Conf, 24-27 Sept, 102915-MS. – San Antonio, 2006.

59. Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers / B. Kvamme, A. Graue [etc.] // *International Journal of Greenhouse Gas Contr.* – 2007. – Vol. 1(2). – P. 236 – 246.

60. Carrol John. Natural Gas Hydrates / John Carrol // 2nd Edition 2009 – A

Guide for Engineers Malestrom, 2009. –288 p..

61. Belosludov V.R. Structural and thermodynamic properties of gas hydrate phases immersed in ice / V.R. Belosludov, O.S. Subbotin, T. Ikeshoji // Proc. of the Fifth Intern. Conf. on Gas Hydrates. – Norway: Trondheim, 2005. – Vol. 2. – P. 631 – 637.

62. Sivaraman R. The potential role of hydrate technology in sequestering carbon dioxide / R. Sivaraman // Journal of Energy and Power Engineering. – EL Monte, 2013. – # 5. – Vol. 7. – P. 883 – 890.

63. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica / R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi [etc.]. // Carbon capture and storage: CO₂ management technologies. – 2003. – P. 3507 – 3514.

64. Experimental study on crystallizing process of HCFC-141b hydrate by ultrasonic / Y. Liu, K. Guo, D. Liang [etc.] // International Journal of Refrigeration. – 2004. – # 7. – P. 932 – 940.

65. Liu Y. Refrigerant gas hydrate growth under influence of magnetic field / Y. Liu, K. Guo, D. Liang [etc.] // International Journal of Refrigeration. – 2004. – # 7. – P. 89 – 96.

66. Data report: gas hydrate structural and compositional characterization by spectroscopic analysis / K.C. Hester, C.A. Koh, S.F. Dec [etc.]. // Proceedings of the integrated ocean drilling program. – 2008. – Vol. 311. – 202 p.

67. Matteo Marongiu-Porcu. The Economics of Compressed Natural Gas Sea Transport / Matteo Marongiu-Porcu, Xiuli Wang, Michael J. Economides // Russian Oil & Gas Technical Conference and Exhibition held in Moscow 28 – 30 October, Russia, 2008.

68. CO(2) hydrate: Synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH(4) hydrate / S. Circone, L.A. Stern [etc.] // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – P. 5529 – 5539.

69. Korean National Program expedition confirms rich gas hydrate deposits in the Ulleung Basin, East Sea / K.P. Park, J.J. Bahk [etc.] // Fire in the Ice, US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. – 2008. – # 8(2). – P. 6 – 9.

70. Клименко В.В. Макрофізична модель процесу заміщення двооксидом

вуглецю метану у газогідратних покладах / В.В. Клименко, О.В. Бандуріна // Сучасні технології в машинобудуванні, транспорті та гірництві. – 2012. – С. 79 – 82.

71. Stevens J.C. Experimental hydrate formation and gas production scenarios based on CO₂ sequestration / J.C. Stevens, J.J. Howard, B.A. Baldwin [etc.] // In: Proc. Intl. Conf. Gas Hydrates 6, 6-10 July. – Vancouver, 2008. – P. 1 – 9.

72. Economides M.J. Compressed Natural Gas (CNG): An Alternative to Liquefied Natural Gas (LNG) / M.J. Economides, Sun Kai, G.U. Subero // Journal SPE Production & Operations. – 2006. – Vol. 21(2). – P. 318 – 324.

73. Gudmundsson J.S. Storing Natural Gas as Frozen Hydrate / J.S. Gudmundsson, M. Parlactuna, A.A. Khokhar // Journal SPE Production & Facilities. – 1994. – # 1. – P. 69 – 73.

74. Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets / H. Kanda // 23rd World Gas Conference. – Amsterdam, 2006. – 11 p.

75. Педченко Л.А. Технология производства ледогазогидратных блоков с целью транспортировки и хранения углеводородных газов / Л.А. Педченко, М.М. Педченко // Труды нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2012. – № 4(269). – С. 90 – 98.

76. Nigmatulin R.I. Transient heat and mass transfer near drops and bubbles / R.I. Nigmatulin, N.A. Gumerov, Hai Ngoc Zuong // Hewitt, GF, Mayinger, F, and Riznic, JR (eds) Phase-Interface Phenomena in Multiphase Flow, Hemisphere Publishing Corporation, Washington. – P. 525 – 542.

77. Gornitz V. Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans / V. Gornitz, I. Fung // Global Biogeochemical Cycles. – 1994. – № 8. – P. 335 – 347.

78. Щебетов А. Месторождения газовых гидратов: ресурсы и возможные методы разработки / А. Щебетов // Труды нефти и газа им. И.М. Губкина. – М., 2006. – С. 179 – 200.

79. P. Jadhawar A.H. Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation / A.H. Jadhawar, Mohammadi [etc.]. – Ibid. – P. 111 – 126.

80. Cruickshank M.J. Methane hydrate research and development. Workshop on Proposed Technologies for Deep Seabed Mining of Polymetallic Nodules:

International Seabed Authority Meeting / M.J. Cruickshank // Seabed Mining: A technical review. Kingston, Jamaica, 3-6 August 1999.

81. Takahashi H. Japan explores for hydrates in the Nankai Trough / H. Takahashi, Y. Tsuji // Oil & Gas Journal. – 2005. – Vol. 103(33). – P. 48 – 53.

82. Dittrick P. New look at gas hydrates / P. Dittrick // Oil and Gas Journal. – 2006. – Vol. 104(40). – P. 17.

83. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промысловой обработки газа и нефти / В.А. Истомин. – М.: ВНИИЭгазпром, 1990. – 214 с.

84. Stern L.A. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm / L.A. Stern, S. Circone, S.H. Kirby // Journal Phys Chem B2001; 105. – P. 1756 – 1762.

85. Uddin M. Numerical study of gas evolution and transport behaviours in natural gas-hydrate reservoirs / M. Uddin, F. Wright, D. Coombe // Journal Can. Petrol. Tech. – 2011. – P. 70 – 89.

86. Васильева З.А. Режимы диссоциации газовых гидратов, сосуществующих с газом и водой в природных пластах / З.А. Васильева, Д.С. Джафаров // Газовая промышленность. – 2010. – № 12(653). – С. 24 – 26.

87. Мухленов И.П. Технология катализаторов / Мухленов И.П., Дерюжкина Е.И., Сороко В.И. – [2-е изд. перераб.]. – Л: Химия, 1979. – 328 с.

88. Мекстед Е. Вопросы теории и методы исследования / Е. Мекстед, Э. Уиллер. – М.: Издательство, 1955. – С. 100 – 151.

89. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Гройсман. – Новосибирск: Наука, 1985. – 94 с.

90. Maini V.B. Experimental investigation of hydrate formation behavior of a natural gas bubble in a simulated deep sea environment / V.B. Maini, P.R. Bishnoi // Chem. Eng. Sci. – 1981. – Vol. 36. – P. 183 – 189.

91. Мелвин-Хьюз Э.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М.: Химия, 1975. – 472 с.

92. Zor'kin L.M. Unique features of gas saturation of formation waters of oil and gas basins in relation to the genesis of hydrocarbons and formation of their accumulations / L.M. Zor'kin, E.V. Stadnik // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Geol. Razved. – 1975. – #6. – P. 85 – 99.

93. Чухарева Н.В. Определение количественных характеристик нефти и газа в системе магистральных трубопроводов: учеб. пособ. / Чухарева Н.В., Рудаченко А.В., Поляков В.А. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 311 с.

94. Popescu I. Multiple Bottom-Simulating Reflections in the Black Sea: potential proxies of past climate conditions / I. Popescu, M. De Batist, G. Lericolais [etc.] // *Mar. Geol.* – 2006. – P. 163 – 176.

95. Taylor C.J. Adhesion Force between Hydrate Particles and Macroscopic Investigation of Hydrate Film Growth at the Hydrocarbon / C.J. Taylor // *Water Interface*, Master thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, 2006.

96. Hari Prakash Veluswamy, Macroscopic kinetics of hydrate formation of mixed hydrates of hydrogen/tetrahydrofuran for hydrogen storage / Hari Prakash Veluswamy // *Praveen Linga International Journal of Hydrogen Energy.* – 2013. – # 38. – P. 4587 – 4596.

97. Black Sea methane geochemistry. In Murray JW (ed) *Black Sea Oceanography* / W.S. Reeburgh, B.B. Ward, S.C. Whalen [etc.] // *Deep-Sea Res* 38 suppl 2a. – 1991. – P. 1189 – 1210.

98. Modeling Low Reynolds Number Incompressible Flows Using SPH / Joseph P. Morris, Patrick J. Fox [etc.] // *Journal of computational physics.* – 1997. – Vol. 136, Issue 1. – P. 214 – 226.

99. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea / L. Naudts, J. Greinert, Y. Artemov [etc.] // *Mar. Geol.* – 2006. – P. 177 – 199.

100. Sung W. Numerical study for production performances of a methane hydrate reservoir stimulated by inhibitor injection / W. Sung, H. Lee, C. Lee // *Energy Sources.* – 2002. – # 24. – P. 499 – 512.

101. Giraldo C. Sensitivity Analysis of Parameters Governing the Recovery of Methane from Natural Gas Hydrate Reservoirs / C. Giraldo, J. Klump // *Journal Energies.* – 2014. – # 7. – P. 2148 – 2176.

102. Bonham L.C. Solubility of methane in water at elevated temperatures and pressures / L.C. Bonham // *AAPG Bull.*62/12. – 1978. – P. 2478 – 2488.

103. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases / E.D. Sloan, C.A. Koh. – [3rd ed.]. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008. – P. 9025.

104. Нигматулин Р.И. Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве / Р.И. Нигматулин, В.Ш. Шагапов, В.Р. Сыртланов // ПМТФ. – 1998. – № 3, Т.39. – С. 111 – 118.

105. Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates / Y. Konno, Y. Masuda, Y. Hariguchi [etc.] // Energy Fuels. – 2010. – # 24. – P. 1736 – 1744.

106. Popescu I. Seismic expression of gas and gas hydrates across the western Black Sea / I. Popescu, G. Lericolais // Geo-Marine Letters. – 2007. – Vol. 27. – P. 1 – 30.

107. MacDonald G.J. Role of methane clathrates in past and future climates / G.J. MacDonald // Clim. Change. – 1990. – # 16. – P. 247 – 281 (doi: 10.1007/BF00144504).

108. Kvenvolden K.A. The global occurrence of natural gas hydrates. In Natural gas hydrates: occurrence, distribution and detection: monograph (eds C. K. Paull & W. P. Dillon) / K.A. Kvenvolden, T.D. Lorenson. – Washington, DC: AGU Geophysical, 2009. – P. 3 – 18

109. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? / A.V. Milkov // Earth Sci. Rev. – 2004. – # 66. – P. 183 – 197 (doi:10.1016/j.earscirev.2003.11.002).

110. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: geochemical characterisation and relation to seeping fluids / A. Mazzini, M.K. Ivanov, J. Parnell [etc.] // Mar. Geol. – 2004. – # 212. – P. 153 – 181.

111. Кузниченков Ю.Н. Перспективы добычи сланцевого газа, шахтного метана и газа из гидратов / Кузниченков Ю.Н. // Энергетика XXI века. – М.: Газинформ, 2011. – № 4/35. – С. 2 – 8.

112. Велицко В.В. Очистка шахтного воздуха от метана с применением газогидратных технологий / В.В. Велицко, А.Я. Хавкин // Естественные и технические науки. – 2012. – № 1(57). – С. 149 – 161.

113. Постанова Кабінету Міністрів України від 01.06.2011 № 869 (зі змінами). Постанова НКРЕКП від 03.03.2015 №583. Набула чинності з

01.04.2015.