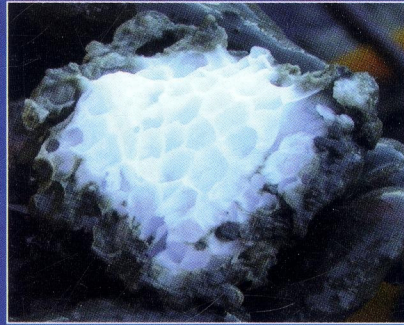


553.981
Г12

Гідратоутворення
та основи розробки
газових гідратів

ГАЗО ГІДРАТИ

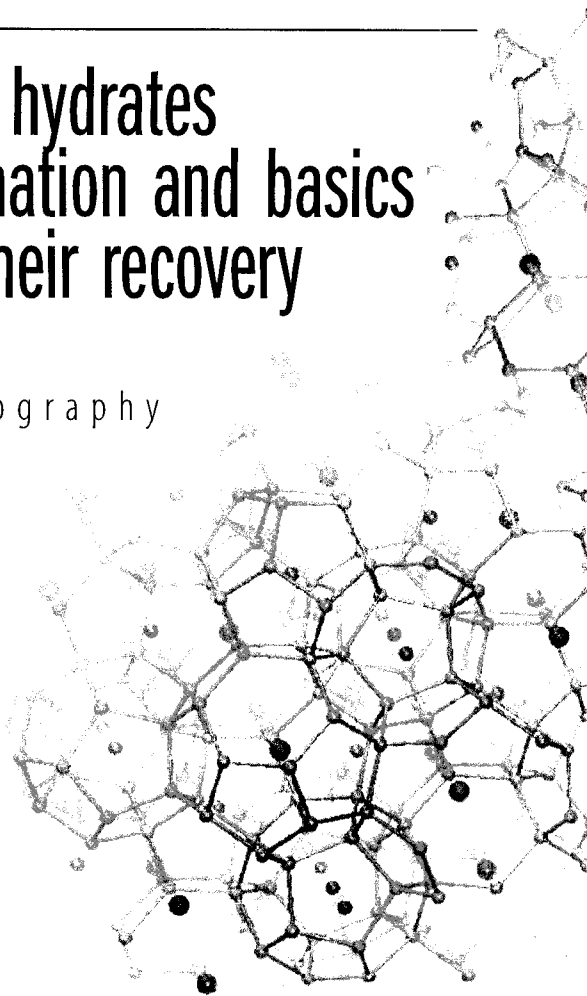


GAS HYDRATES

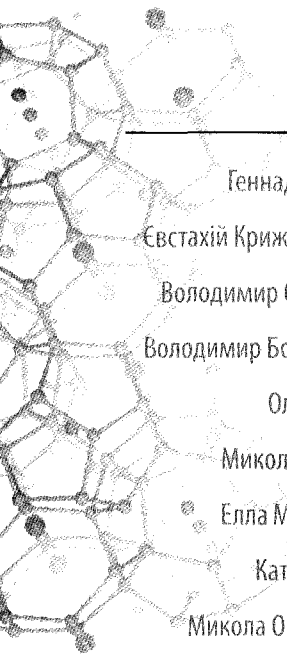
Gennadii Pivniak
Yevstakhii Kryzhanivskiy
Volodymyr Onysychenko
Volodymyr Bondarenko
Oleg Vytiaz
Mykola Zotsenko
Ella Maksymova
Kateryna Sai
Mykola Ovchynnikov
Kostiantyn Ganushevych
Sergii Ovetskyi
Yaroslav Femiak
Oleksandr Trubenko
Myroslav Mazur
Liubomyr Poberezhnyi
Mykhailo Pedchenko
Viktoriiia Rubel
Ganna Koshlak
Larysa Pedchenko

Gas hydrates formation and basics of their recovery

monography



ГАЗО ГІДРАТИ



Геннадій Півняк

Євстахій Крижанівський

Володимир Онищенко

Володимир Бондаренко

Олег Витязь

Микола Зоценко

Елла Максимова

Катерина Сай

Микола Овчинніков

Костянтин Ганушевич

Сергій Овецький

Ярослав Фем'як

Олександр Трубенко

Мирослав Мазур

Любомир Побережний

Михайло Педченко

Вікторія Рубель

Ганна Кошлак

Лариса Педченко

Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів

М О Н О Г Р А Ф І Я

Під загальною редакцією:
академіка НАН України Г.Г. Півняка,
академіка НАН України Є.І. Крижанівського,
професора, доктора економічних наук В.О. Онищенка

553.981+622.279

УДК 622.324.5:544.032

ББК 33.362

Г 12

Авторський колектив:

від Державного ВНЗ «Національний гірничий університет»:

В.І. Бондаренко, Е.О. Максимова, К.С. Сай, М.П. Овчинников, К.А. Ганушевич

від Івано-Франківського НТУ нафти і газу:

О.Ю. Витязь, С.О. Овечький, Я.М. Фем'як, О.М. Трубенко, М.П. Мазур, Л.Я. Побережний

від Полтавського НТУ ім. Ю. Кондратюка:

М.Л. Зоценко, М.М. Педченко, В.П. Рубель, Г.В. Кошлак, Л.О. Педченко

Рецензенти:

В.І. Бузило — д. т. н., професор,

В.В. Клименко — д. т. н., професор

Друкується відповідно до рішення

Вченої ради Державного ВНЗ «Національний гірничий університет»

(протокол №2 від 09.02.2015 р.)

Бондаренко В.І., Витязь О.Ю., Зоценко М.Л.

Г 12 Газогідрати. Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів: монографія / В.І. Бондаренко, О.Ю. Витязь, М.Л. Зоценко [та ін.]. – Дніпропетровськ: «Літограф», 2015. – 219 с.

ISBN 978-966-2267-84-6

Вперше в Україні надається системний аналіз світових досягнень, присвячених дослідженням газових гідратів. Зокрема, описані умови формування, існування та способи виявлення природних газових гідратів; розроблені технології отримання штучних газових гідратів, їх зберігання та транспортування; досліджено вплив експозиції у газогідратному середовищі на характер перебігу корозійних процесів. Наведені результати застосування інноваційних технологій отримання газогідратів із шахтного метану, змодельовано термобаричні умови гідратоутворення, аналогічні природним, отримано та досліджено зразки штучних газових гідратів.

Видання призначється для наукових співробітників науково-дослідних інститутів гірничодобувної та нафтогазодобувної галузей, інженерно-технічних працівників, студентів та аспірантів гірничих та нафтогазових ВУЗів та факультетів.

УДК 622.324.5:544.032

ББК 33.362

For the first time in Ukraine we have a systematic analysis of world achievements dedicated to the research of gas hydrates. Particularly, mining-geological conditions of natural gas hydrate deposits are thoroughly considered; technologies of artificial gas hydrates extraction are developed, their storage and transportation; an exposure influence in gas hydrate environment on the character of corrosion processes occurrence. The results of innovation technologies application of coalbed methane utilization in form of gas hydrates are presented, thermobaric conditions analogical to natural ones are modeled, artificial gas hydrate samples are received and examined. The results of gas hydrates aggressive influence on pipelines walls are given.

The given issue is designed for scientific workers of scientific-research institutes of mining and oil-gas industries, for technical-engineering employees, students and postgraduate students of mining and oil-gas Higher Education Establishments and faculties.

Друкується за авторською редакцією.

ISBN 978-966-2267-84-6

© Бондаренко В.І., Витязь О.Ю., Зоценко М.Л., 2015

© Пелих В.Г., обкладинка, худ. оформлення, 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	12
1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ	14
1.1. Історія відкриття природних газових гідратів. Сучасні світові дослідження в галузі існування та виявлення природних газогідратів	14
1.2. Закономірності існування та термобаричні умови стійкого стану природних і техногенних газових гідратів	17
1.3. Методологічні та науково-практичні основи відомих способів і технологій розробки природних газогідратних родовищ	23
1.4. Процеси гідратоутворення у метаномістких вугленосних відкладах та небезпека їх викидів	30
1.5. Висновки	33
2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ	34
2.1. Основні риси геологічної будови Чорного моря та виділення зон гідратоутворення шляхом інтерпретації геолого-геофізичних досліджень чорноморської чаши	34
2.1.1. Структурно-тектонічні особливості будови чаши Чорного моря та північно-західного шельфу	34
2.1.2. Основні риси будови структурно-тектонічних елементів Прикерченського шельфу Чорного моря	41
2.1.3. Тектоніка домайкопського комплексу порід	42
2.1.4. Структурно-тектонічні елементи олігоценово-пліоценових відкладів	45
2.1.5. Дослідження нафтогазоносності шельфу Чорного моря	46
2.1.6. Прояви глибинної дегазації та струминні газовиділення у Чорному морі	50
2.1.7. Узагальнені характеристики газового розвантаження чорноморського дна	56
2.2. Наукові основи видобування донних гідратів шельфових і глибоководних зон Чорного моря	58
2.2.1. Виявлення родовищ газових гідратів геофізичними методами	58
2.2.2. Генетичні особливості природних газових гідратів	61

**ГАЗОГІДРАТИ. ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА ОСНОВИ
РОЗРОБКИ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ**

2.2.3.	Основні принципові положення до типізації газогідратних покладів	64
2.3.	Способи розробки родовищ газогідратів	67
2.4	Висновки	70
3.	ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ	72
3.1.	Теоретичне обґрунтування способів отримання штучних газових гідратів	72
3.1.1.	Вивченість питань фазових переходів при гідратоутворенні на сучасному етапі	72
3.1.2.	Особливості способу виробництва гідрату вуглеводневих газів	80
3.1.3.	Механізм гідратоутворення	80
3.2.	Обґрунтування схемних рішень технології промислового виробництва гідратів вуглеводневих газів	82
3.2.1.	Технологічні особливості дії струминних апаратів	82
3.2.2.	Вибір оптимального способу гідратоутворення	87
3.2.3.	Визначення швидкості гідратоутворення струминним апаратом із вільним струменем	89
3.2.4.	Визначення швидкості гідратоутворення струминним апаратом із вільним струменем води з пристроєм для створення контакту фаз	90
3.3.	Обґрунтування параметрів формування газогідратної маси	95
3.3.1.	Деформаційні процеси формування газогідратної маси	95
3.3.2.	Дослідження реологічних властивостей газогідратної маси	98
3.3.3.	Встановлення параметрів формування газогідратної маси	100
3.4.	Дослідження процесу безперервного виробництва газового гідрату	105
3.5.	Дослідження процесів коагуляції при гідратоутворенні	109
3.6.	Технологія газогідратного компримування	113
3.6.1.	Теоретичні дослідження технології газогідратного компримування	113
3.6.2.	Вплив ефекту самоконсервації газогідрату на швидкість його дисоціації	118
3.6.3.	Компримування газу за газогідратною технологією	119

**ГАЗОГІДРАТИ. ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА ОСНОВИ
РОЗРОБКИ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ**

3.7.	Дослідження процесів накопичення та кінетики дисоціації зразків газогідрату	122
3.8.	Обґрунтування параметрів процесу концентрування (збагачення) газогідратної маси	125
3.9.	Обґрунтування параметрів способу виробництва газогідрату у формі блоків	127
3.10.	Перспективи застосування та розробка технології зберігання і транспортування вуглеводневих газів у газогідратній формі	129
3.11.	Технологічний ланцюг видобування, підготовки, транспортування і зберігання газу за газогідратною технологією	136
3.12.	Проект установки із виробництва гідрату вуглеводневого газу у вигляді блоків потужністю 140 т/добу (20 тис. м ³ /добу газу). Обґрунтування і розрахунок технологічного процесу	138
3.13.	Висновки	150
4.	РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ	153
4.1.	Актуальність проблеми утилізації метану вугільних шахт	153
4.2.	Обґрунтування можливості одержання газових гідратів з метаноповітряних сумішей дегазаційних свердловин вугільних шахт	155
4.3.	Історія створення експериментальних установок типу НПО для дослідження процесів гідратоутворення	155
4.4.	Проведення серії експериментів з метою обґрунтування оптимальної швидкості формування газогідратів та її зв'язок з якістю отриманих зразків	158
4.4.1.	Теоретичне обґрунтування досліджень кінетики гідратоутворення	158
4.4.2.	Проведення експериментів з прискорення процесу гідратоутворення	162
4.5.	Науково-експериментальне обґрунтування та оцінка можливості утилізації метану вугільних шахт газогідратним способом	165
4.6.	Розробка технологічної схеми отримання газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт	168
4.7.	Висновки	170

**ГАЗОГІДРАТИ. ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ТА ОСНОВИ
РОЗРОБКИ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ**

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ	172
5.1. Кінетика електродного потенціалу сталі трубопроводу	172
5.2. Вплив часу експозиції у газогідратному середовищі на характер перебігу корозійних процесів	180
5.3. Прогнозування деформацій елемента трубопроводу за даними повторно-статичних випробовувань зразків-моделей	181
5.4. Особливості деформування текстурованої сталі трубопроводу при навантаженні чистим згином	185
5.5. Висновки	190
ЗАКЛЮЧЕННЯ	191
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	192
Додаток А. Визначення швидкості гідратоутворення	204
Додаток Б. Визначення реологічних параметрів газогідратної маси	209

TABLE OF CONTENTS

INTRODUCTION	12
1. CONDITIONS OF FORMATION, EXISTENCE AND METHODS OF NATURAL GAS HYDRATES DETECTION	14
1.1. The history of gas hydrate discovery. Modern world studies in the sphere of existence and detection of gas hydrates	14
1.2. Laws of existence and thermobaric conditions of stable state of natural and technogenic gas hydrates	17
1.3. Methodological and scientific-practical fundamentals of known methods and technologies of natural gas hydrate deposits development	23
1.4. Processes of gas hydrate formation in methane-bearing coal deposits and hazards of their outbursts	30
1.5. Conclusion	33
2. GAS HYDRATES AND GEOLOGY OF THE BLACK SEA	34
2.1. Basic features of geologic structure of the Black Sea and allocation of gas hydrate formation zones by means of interpretation of geologic-geophysical studies of the Black Sea central area	34
2.1.1. Structural-tectonic peculiarities of the Black Sea central area and North-Western shelf	34
2.1.2. Basic features of structural-tectonic elements of Prykerchensk shelf of the Black Sea	41
2.1.3. Tectonics of preaikop complex of rocks	42
2.1.4. Structural-tectonic elements of oligocene and pliocene deposits	45
2.1.5. Research of oil-and-gas-bearing capacity of the Black Sea shelf	46
2.1.6. Manifestation of deep-sea degassing and stream gas releases in the Black Sea	50
2.1.7. Generalized characteristics of gas discharging on the Black Sea bottom	56
2.2. Scientific fundamentals of bottom gas hydrates recovery at shelf and deep-sea zones of the Black Sea	58
2.2.1. Detection of gas hydrate deposits by geophysical methods	58
2.2.2. Genetic peculiarities of natural gas hydrates	61
2.2.3. Basic principle points as to gas hydrate deposits typification	64
2.3. Recovery methods of gas hydrate deposits	67
2.4. Conclusions	70

**GAS HYDRATES. GAS HYDRATES FORMATION
AND BASICS OF THEIR RECOVERY**

3. TECHNOLOGIES OF ARTIFICIAL GAS HYDRATES CREATION – INTEGRAL STEP TOWARDS THEIR EXTRACTION POSSIBILITY, STORAGE AND TRANSPORTATION	72
3.1. Theoretical substantiation of methods of artificial gas hydrates creation	72
3.1.1. Knowledge of phase transitions processes during gas hydrate creation at the modern stage	72
3.1.2. Peculiarities of gas hydrate production of hydrocarbon gases	80
3.1.3. Mechanism of gas hydrate formation	80
3.2. Substantiation of schematic solutions as to the technology of gas hydrate production	82
3.2.1. Technological peculiarities of jet laboratory units performance	82
3.2.2. Selection of the optimal gas hydrate formation method	87
3.2.3. Determination of gas hydrate formation speed by jet unit with a free falling jet	89
3.2.4. Determination of gas hydrate formation speed by jet unit with a free falling jet of water with the device for phases contact creation	90
3.3. Substantiation of parameters of gas hydrate mass formation	95
3.3.1. Deformation processes of gas hydrate mass formation	95
3.3.2. Research of rheological properties of gas hydrate mass	98
3.3.3. Establishment of gas hydrate mass formation parameters	100
3.4. Research of the continuous gas hydrate production process	105
3.5. Research of the coagulation during gas hydrate formation	109
3.6. Technology of compressing	113
3.6.1. Theoretical studies of gas hydrate compressing technology	113
3.6.2. Influence of gas hydrate self-conservation effect on its dissociation speed	118
3.6.3. Gas compression based on gas hydrate technology	119
3.7. Research of accumulation processes and gas hydrate samples dissociation kinetics	122
3.8. Parameters substantiation of gas hydrate mass concentration (enrichment)	125
3.9. Parameters substantiation of gas hydrate production method in form of blocks	127
3.10. Perspectives of application, storage technologies development and transportation of hydrocarbon gases in gas hydrate form	129

**GAS HYDRATES. GAS HYDRATES FORMATION
AND BASICS OF THEIR RECOVERY**

3.11.	Technological chain of recovery, preparation, transportation and storage of gas based on gas hydrate technology	136
3.12.	Unit project for gas hydrate production in form of blocks with production of 140 t/day (20 thous. m ³ /day of gas). Substantiation and calculation of the technological process	138
3.13.	Conclusions	150
4.	DEVELOPMENT OF COALBED METHANE UTILIZATION BASED ON GAS HYDRATE TECHNOLOGIES	153
4.1.	Actuality of the coalbed methane utilization problem at coal mines	153
4.2.	Possibility substantiation of gas hydrate creation from methane-air mixtures of coal mines degassing wells	155
4.3.	History of NPO series experimental units construction for gas hydrate processes research	155
4.4.	Conduction of experiments series to substantiate optimal speed of gas hydrate formation and its connection with the quality of received samples	158
4.4.1.	Theoretical substantiation of gas hydrate kinetics research	158
4.4.2.	Conduction of experiments for accelerating gas hydrate formation process	162
4.5.	Scientific-experimental substantiation and evaluation of coalbed methane utilization based on gas hydrate technologies	165
4.6.	Technological scheme development for gas hydrate creation from coalbed methane of degassing wells	168
4.7.	Conclusions	170
5.	RESEARCH OF THE EXPOSURE INFLUENCE IN GAS HYDRATE ENVIRONMENT ON CORROSION PROCESSES BEHAVIOR	172
5.1.	Kinetics of electrode potential of the pipeline steel	172
5.2.	Influence of exposure duration in gas hydrate environment on the character of corrosion processes behavior	180
5.3.	Deformations forecast of the pipeline element according to the data of repeat-statistic tests of samples-models	181
5.4.	Peculiarities of the pipeline's grain-oriented steel deformation during loading by pure set-down	185
5.5.	Conclusions	190
	SUMMARY	191
	LIST OF USED SOURCES	192
	Appendix A. Determination of gas hydrate formation speed	204
	Appendix B. Determination of rheological parameters of gas hydrate mass	209

З кожним роком у світі все більш виразно спостерігається тенденція до збільшення споживання паливно-енергетичних ресурсів. Багато країн, маючи незначні запаси класичних видів енергоносіїв, повністю залежні від кон'юнктури світового ринку енергетичної сировини. Для економіки України це також важливе питання.

Одним з найактуальніших сучасних завдань світових наукових досліджень є розробка та пошук альтернативних, або додаткових, джерел енергії. Одне з таких джерел – газові гідрати. Грунтуючись на даних міжнародних експедицій, проведених в Україні у 90-х роках минулого століття, найбільш перспективним альтернативним джерелом вуглеводневої сировини для України, поряд з вугільним метаном і сланцевим газом, є природні газові гідрати Чорного моря. За кількістю величезних сконцентрованих запасів у них газу метану в недалекому майбутньому газогідрати Чорного моря можуть скласти реальну конкуренцію традиційним родовищам природного газу.

Також вугледобувна промисловість України додає шкідливих викидів в атмосферу метаноповітряних сумішей дегазаційних свердловин. Під час вугледобування та буріння дегазаційних свердловин ще відбувається витік в атмосферу метаноповітряних сумішей. Це також цінний енергоресурс, який необхідно використати, а якщо десь це неможливо, то його потрібно утилізувати. Це на сьогодні найактуальніша проблема на шахтах вугільної промисловості.

Донині видатні науковці займалися дослідженням газових гідратів індивідуально, розрізнено, кожен у своїй сфері, оскільки основною метою було вивчення з усіх боків абсолютно нового, непізаного феномену Природи. В основному це є дослідження представників хімічних і фізичних наук – з точки зору будови кватратної структури газогідратної молекули, термобаричних умов фазових рівноваг, екологів та географів – з точки зору їх місцезнаходження і можливої глобальної дії на довкілля, завдяки їх повсюдного знаходження і колосальних запасів

у Світовому Океані, сумісних з вмістом кисню на планеті Земля.

Актуальність комплексного розгляду цього додаткового енергоресурсу для України очевидна. Особливо важливо, на наш погляд, в сучасних умовах досліджувати це творіння Природи представникам гірничота газонафтодобувної науки. Інакше кажучи, настав час пошуку та розробки технологій видобування газу з таких родовищ.

Тільки комплексний підхід вчених-фахівців видобувного профілю надає можливість усебічно оцінити і розробити способи видобування цього енергоресурсу, з урахуванням усіх останніх досягнень в області технологій видобутку корисних копалин у складних гірничо-геологічних умовах із мінімізацією негативної дії на довкілля.

Саме тому представлена монографія присвячена результатам сумісної роботи трьох найкрупніших закладів в галузі видобування енергоресурсів в Україні, а саме: Державного вищого навчального закладу «Національний гірничий університет», Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу та Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка [1, 2].

У монографії вперше в Україні надається огляд та системний аналіз світових досягнень вчених, які присвятили свої дослідження газовим гідратам, оскільки прогностичні ресурси газу в газогідратних покладах, за їх оцінками, у декілька разів перевищують ресурси газу традиційних родовищ. При сучасному рівні споживання енергії, навіть якщо людство використає лише 10% ресурсів усіх газових гідратів, світ буде забезпечений високоякісною сировиною для екологічно чистого вироблення енергії на 200 років. Більш того, в даний час прогнозується вирішальна роль газових гідратів у перерозподілі газового ринку та в розробці нових сучасних технологій видобутку та транспортування вуглеводневої сировини.

Таким чином, у монографії значна увага приділяється гірничо-геологічним умовам залягання природних покладів газових гідратів, надаються відповідні класифікації

родовищ та оцінки умов і технології розробки покладів, досліджено та наведено результати агресивної дії газових гідратів на стінки трубопроводів.

З метою використання попутного газу та раціонального використання природних ресурсів у цілому в монографії розглядається питання про створення надійних установок для отримання газових гідратів із метано-повітряних сумішей дегазційних свердловин вугільної промисловості з подальшим використанням їх як джерела енергії. Для досягнення цієї мети в Національному гірничому університеті створена лабораторія інноваційних технологій, змодельовано термобаричні умови, аналогічні природним, отримано та досліджено зразки штучних газових гідратів. На базі цієї лабораторії стає можливим досліджувати газогідратні технології та розробляти технологічні параметри як створення, так і дисоціації газогідратів.

Важливою передумовою досліджень газогідратних технологій та перетворень є той факт, що газодобувними підприємствами України експлуатується понад 230 газових і газоконденсатних родовищ, значна частина з яких знаходиться на завершальній стадії розробки. В цей період значно зростає вартість видобутку і транспортування природного газу. Недоліком традиційного способу транспортування є значні питомі витрати на спорудження компресорних станцій. Крім того, значна частина відносно малих, віддалених від транспортної інфраструктури родовищ, необлаштованих відповідними газопроводами, не розробляється у зв'язку з проблемою їх транспортування. У таких випадках вельми актуальна найефективніша технологія транспортування газу у газогідратній формі, для чого в монографії надано результати експериментальних досліджень з метою відпрацювання технології виробництва льодогазогідратних блоків.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

1.1. Історія відкриття природних газів гідратів. Сучасні світові дослідження в галузі існування та виявлення природних газогідратів

Фізико-хімічні властивості газів гідратів вивчалися, починаючи із сорокових років ХХ століття. У цей період науковці активно досліджували залежності між тиском, температурою і складом газів [3]. Припущення про можливість існування газогідратів у газоносних пластах було висловлено І.М. Стрижовим у 1946 р., проте ніяких доказів ним наведено не було. Уперше газові гідрати у природних умовах були виявлені на північному сході Західного Сибіру – групою геологів у сеноманських пісковиках було виявлено перше газ-газогідратне Мессояхське родовище, яке в січні 1970 р. введено в промислову розробку. На підставі комплексних геофізичних досліджень, проведених у свердловинах, було встановлено, що у верхній частині покладу газ знаходився у гідратному стані, а підстильна частина покладу містила газ у вільному стані. Поклад розташований на глибині близько 800 м, де в газогідратному стані знаходилось 75% газу. Пластова температура у покладі змінюється від 8,4 до 12,5°C, тиск – від 7,5 до 8,5 МПа. Світ одержав явне підтвердження наявності газогідратних покладів і реальну можливість їх промислового освоєння. На Заполярному металургійному комбінаті (Росія) газ цього родовища забезпечив заміну дорогого вугілля.

Через деякий час, у 1972 році, газові гідрати були виявлені у Чорному морі [4], а у 1979 році – у Каспійському [5].

Перші експерименти з дослідження умов утворення гідратів природного газу в пористому середовищі були проведені Ю.Ф. Макогоном у 1966 р. [6]. Вони переконливо показали можливість утворення та стабільного існування газогідратів у надрах Землі в природних газогідратних покладах.

Дослідження, проведені в 80 – 90-х роках, дозволили виявити на суші Росії наступні скупчення газів гідратів: Ямбурзьке та Бованенківське газоконденсатні ро-

довища, Улан-Юряхська антикліналь, район алмазонасної трубки Удачная, а також золотоносні розсипи Колимського району Чукотки, Бурейського прогину. За даними ВНДІ газу, в Росії для гідратоутворення сприятливим є близько 30% території [7].

У березні 2000 р. російсько-бельгійська експедиція виявила унікальне родовище газів гідратів у прісноводних придонних відкладах озера Байкал на глибині декількох сотень метрів від поверхні дна озера. За сейсмічними записами вдалося ясно спостерігати зони розкладання шару газогідратів уздовж знайдених розломів. Були виявлені й вертикальні канали, по яких газ рухається уздовж розломів і досягає дна озера. Уперше з байкальського дна вдалося дістати масивні кристали газів гідратів розміром до 7 см [8].

Японська держкорпорація нафти, газу і металів (JOGMEC) вперше у світі змогла видобути газ із гідрату метану на дні океану. Про це повідомляло Агентство природних ресурсів і енергії Японії. Пробна партія природного газу була видобута з глибини 1,3 км на дні Тихого океану з газогідратного покладу в місці, розташованому на півдні японського острова Хонсю.

У лютому 2012 року японське дослідницьке судно «Тікю», орендоване Японською корпорацією нафти, газу і металів, почало пробне буріння свердловин під океанським дном у 70 км на південь від півострова Ацумі (поблизу міста Нагоя) з метою експериментів з видобутку метанових гідратів. Проводилося буріння трьох свердловин завглибшки 260 м (глибина океану в цьому місці близько кілометра) з метою перевірки можливості видобутку газів гідратів і проведення вимірювань. Для перетворення метангідратів у газ використовувався процес розгерметизації, розроблений консорціумом МН21. Промислову розробку у даному районі планується, у разі успіху, розпочати 2018 року.

У Республіці Корея освоєнням газогідратних покладів займається державна компанія Korea National Oil Corp, яка з метою набуття досвіду бере участь у дослідженнях

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

процесу видобутку газу із газогідратів на Алясці за участю низки американських компаній. Потужність газогідратних покладів на корейському шельфі Японського моря оцінюється в 1 трлн м³ метану. Газогідратний проект включено до державної програми розвитку нафтогазодобувної галузі Кореї. Початок видобутку метану з газогідратів запланований на 2015 рік.

У США дослідженням проблеми видобутку газогідратів сприяло ухвалення Конгресом у 1999 р. «Акта про широкомасштабні пошуки і освоєння газогідратів на суходолі та в морі». 2001 року Конгрес США виділив на дані дослідження 42 млн дол. Дослідження у сфері газогідратного газу переважно проводяться на Алясці, де його запаси, за попередніми оцінками, складають близько 16 трлн м³. Цей проект реалізують Міністерство енергетики США і низка приватних компаній. У 2010 р. було проведено тестовий видобуток метану за технологією його заміщення вуглекислим газом. Окрім цього, з 2009 р. Міністерство енергетики США і приватна фірма Chevron проводять дослідження у Мексиканській затоці. За оцінками американської компанії Mineral Management Service, запаси газогідратного газу в Мексиканській затоці можуть сягати значення 60 трлн м³. Проте великі нафтогазові компанії доки не квапляться освоювати ці невичерпні ресурси через занадто високі витрати і ризики.

Сьогодні над проблемою газових гідратів як індустріальних, так і природних, працюють тисячі висококваліфікованих фахівців у багатьох країнах світу. Це – США, Японія, Німеччина, Норвегія, Великобританія, Індія, Китай, Росія, Канада.

Німецький центр з вивчення морських корисних копалин світового масштабу «Magnum» займається дослідженням характеристик газових гідратів, умов їх формування й існування в природних умовах, розробкою методів виявлення та технологій видобутку газогідратів з-під морського дна світового океану. Необхідно відзначити, що саме цей центр за останні шість років організував три експедиції в Чорному морі з ме-

тою досліджень місць утворення газових гідратів для створення точних карт газогідратних родовищ.

У Норвегії сформована організація, що займається дослідженнями технологій видобутку газових гідратів, яка складається з шести науково-дослідних інститутів. Основними завданнями цієї організації є підрахунок усіх світових запасів газогідратів, розробка технологій їх видобування й оцінка впливу розробки газогідратних покладів на морське та навколишнє природне середовище у цілому.

Фахівці національної лабораторії Великобританії займаються вивченням методів розвідки покладів природних газогідратів.

В Індії розроблена національна програма, яка спрямована на широкомасштабні дослідження родовищ природних газових гідратів у межах континентального схилу навколо півострова Індостан.

Із часу виявлення перших газогідратних покладів було з'ясовано, що близько 98% їх ресурсів знаходиться в акваторіях світового океану на глибинах води більш ніж 500 м – поблизу узбереж Північної, Центральної й Південної Америки, Японії, Норвегії й Африки, а також у Каспійському та Чорному морях – і лише 2% – у приполярних частинах материків [9].

Останніми роками спостерігається активізація досліджень газових гідратів. Світовий інтерес до природних газогідратних покладів як до можливого енергетичного ресурсу, що здатний заповнити дефіцит вуглеводневої сировини у майбутньому, стимульований, насамперед, передбачуваними величезними об'ємами зосередженого у гідратах газу метану.

Об'єми палива у вигляді газових гідратів (в основному метану) становлять $2 \cdot 10^{16}$ м³, що перевищує кількість вуглецевого палива у всіх інших його видах на нашій планеті (рис. 1.1) [10].

Існуючі технології виявлення газогідратних покладів ґрунтуються на використанні властивостей гідрату й гідратонасичених порід.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

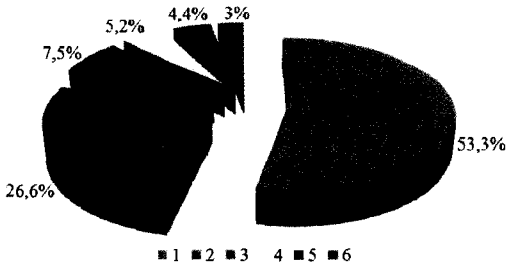


Рис. 1.1. Розподіл органічного вуглецю на планеті: 1 – газові гідрати; 2 – розвідані й нерозвідані ресурси вугілля, нафти й газу; 3 – ґрунт; 4 – розчинені у воді органічні речовини; 5 – наземна рослинність; 6 – торф, детритові органічні речовини, атмосфера й морські рослини

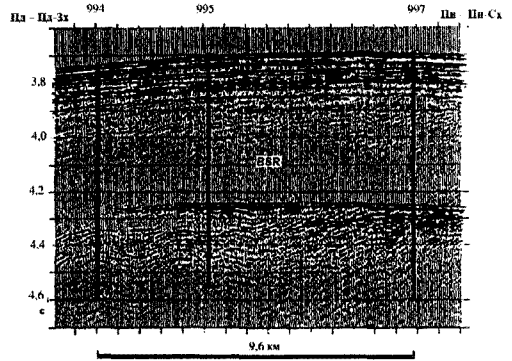


Рис. 1.2. Фрагмент сейсмічного профілю через станції глибоководного буріння 994, 995 і 997, що розкрили газові гідрати [11]

Такими властивостями є висока акустична провідність, високий електроопір, знижена щільність, низька теплопровідність, низька проникність для газу і води. Виявлення газогідратних покладів може бути здійснено шляхом сейсмічного зондування, гравіметричним методом, вимірюванням теплового і дифузійного потоків над покладом, вивченням динаміки електромагнітного поля у досліджуваному регіоні тощо.

Найбільш поширеним методом є сейсморозвідка: стандартна сейсміка – на частотах 30 – 120 Гц з роздільною здатністю до 12 – 24 м і високочастотна – на частотах від 250 – 650 до 1200 Гц з роздільною здатністю до 1 – 2 м. За даними сейсморозвідки 2-D за наявності вільного газу під гідратонасиченими пластами визначається положення нижньої межі гідратонасичених порід – межа BSR (Bottom Simulation Reflector). Приклад характерного вигляду межі BSR наведено на рис. 1.2. Горизонт BSR більшість дослідників розглядає як якусь фазову межу, що притаманна підшві зони стабільності газових гідратів. Нижче від неї знаходиться вільний газ, а вище – газові гідрати або гранично газонасичена порова вода. Однак, на жаль, низькочастотна сейсміка не дає даних про ступінь гідратонасиченості порід.

Детальна розвідка газогідратних покладів здійснюється за допомогою геофізичних досліджень у пробурених свердловинах, а також шляхом відбору кернів з подальшим їх комплексним аналізом.

На рис. 1.3 наведено результат, одержаний при використанні сейсмічного методу високої роздільної здатності 3-D. Цей метод є більш інформативним, він дозволяє визначати нижню і верхню межі гідратонасичених порід, а також концентрацію гідрату у породах, на підставі чого можна оцінювати ресурси газу і вибирати місце буріння геологорозвідувальних свердловин для первинного оцінювання покладу.

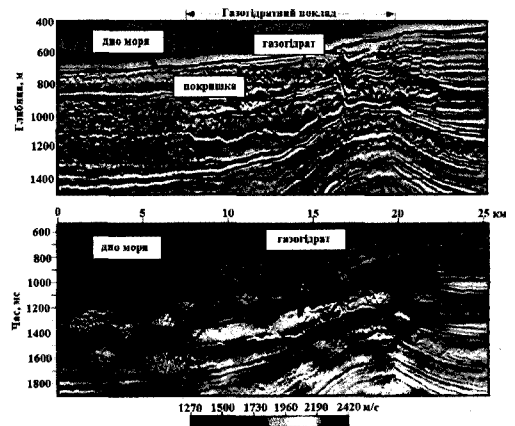


Рис. 1.3. Сейсмічний розріз високої роздільної здатності газогідратного покладу [12]

Глобальні оцінки вмісту метану в субмаринних газових гідратах, за даними різних дослідників (К.А. Kvenvolden, 1988;

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

V. Gomitz, I. Fung, 1994; G.D. Ginsburg, 1995; В.А. Соловйов, 1999), змінюються у широких межах від $2 \cdot 10^{14}$ до $7,6 \cdot 10^{18}$ м³.

Вивченням субмаринних зон гідратоутворення займаються вчені Європейського Союзу, Болгарії, Індії, Канади, Туреччини, США, Росії, Японії, України й інших провідних країн світу. На сьогодні вже виявлено близько 230 газогідратних покладів. Вони розподілені по поверхні Землі цілком рівномірно й можуть бути доступними більшості країн (рис. 1.4).

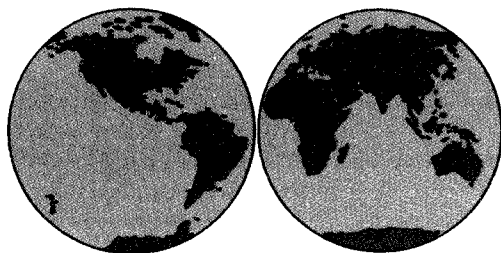


Рис. 1.4. Розвідані родовища природних газогідратів на Землі [13]

1.2. Закономірності існування та термобаричні умови стійкого стану природних і техногенних газових гідратів

Природні газові гідрати являють собою льодоподібні кристалічні сполуки, які складаються з молекул води й природного газу. Це так звані сполуки включення: молекули води зв'язуються між собою водневими зв'язками й формують каркаси з просторними порожнинами усередині. Хімічні зв'язки між молекулами газу та води не утворюються, молекули утримуються тільки слабкими міжмолекулярними Ван-дер-Ваальсовими силами [14].

У загальному вигляді склад газових гідратів описується формулою $M \cdot n \cdot H_2O$, де M – молекула газу, що бере участь у гідратоутворенні; n – число молекул води, що припадають на одну включену молекулу газу, причому n – змінне число, яке залежить

від типу газу, що утворює гідрат, тиску й температури.

Кристалічна структура газових гідратів – це тривимірний ажурний каркас, побудований з молекул води таким чином, що в ньому утворюється велика кількість порожнин, які частково або повністю зайняті молекулами газів [15]. Молекули води в таких сполуках називаються «господарями», а молекули інших речовин, що стабілізують кристалічну решітку, – «гостями».

Стабілізація водних клатратних каркасів забезпечується за рахунок Ван-дер-Ваальсових взаємодій «гість – хазяїн» (рис. 1.5). Лише молекули – «гості», розміщені в клітинках решітки, стабілізують систему, бо сама по собі кристалічна решітка «хазяїна», якщо вона не заповнена мінімальною кількістю молекул газу, термодинамічно метастабільна.

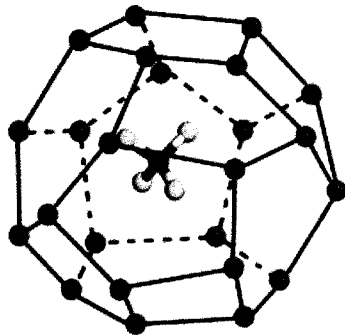


Рис. 1.5. Структура газових гідратів: молекула метану в «клітці», утвореній молекулами води шляхом водневих зв'язків

Аби молекула газу могла поміститися в «клітинку» й утворити стійку сполуку, потрібні необхідні умови – певні температура й тиск. Чим вище тиск і нижче температура, тим легше утворюється гідрат; зі зниженням тиску й підвищенням температури він, як правило, розкладається на вільний газ і воду.

Потрібно зазначити, що природні газові гідрати являють собою метастабільний мінерал, утворення й розкладання якого залежить не тільки від тиску й температури, але

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

також від складу газу й властивостей пористого середовища, в якому вони утворюються.

Властивості газогідратів унікальні. Так, один об'єм води при переході в гідратний стан зв'язує до 200 об'ємів метану. При цьому її питомий об'єм зростає на 26% (при замерзанні води її питомий об'єм зростає на 9%). 1 м³ гідрату метану при тиску 26 атм і температурі, рівній 0°C, містить 164 об'єму газу. При цьому на частку газу припадає 0,2 м³, на воду – 0,8 м³ [16].

У природі газогідрати утворюються у глибоководних відкладах морів та океанів і в районах вічної мерзлоти – головним чином з вуглеводневих газів. Найпоширенішим газом, що міститься у природних газових гідратах, є метан. Крім метану до складу природних газогідратів можуть входити інші вуглеводні (етан, пропан, бутан, етилен), а також вуглекислий і сірчистий газ, сірководень, аргон та ін. (рис. 1.6).

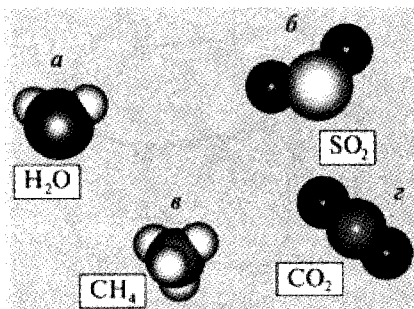


Рис. 1.6. Складові природних газогідратів:
а – молекула води; б – молекула сірчистого газу;
в – молекула метану; г – молекула вуглекислого газу

Переважає більшість скупчень газових гідратів знаходиться на континентальних схилах і підводних підняттях, в умовах високого тиску й низьких температур [17]. Газогідратні поклади формуються й стабільно існують в широкому діапазоні тисків (від 1 до 200 МПа) і температур (від –30 до +30°C) залежно від умов утворення.

Молекула метану, що міститься у молекулі води й утворює так звану клатратну структуру, є тим самим газогідратом, вивченню якого присвячено безліч наукових досліджень упродовж останніх 40 років. У

світі існує велика кількість думок із приводу кількості газових гідратів на планеті у вуглецевому або газовому еквіваленті. Згідно даних англійських учених, загальні запаси газогідратів у морських відкладах знаходяться у межах від 500 до 10000 Гт (від 5·10¹¹ до 1·10¹³) та 400 Гт (4·10¹¹) у зонах вічної мерзлоти в Арктиці [18, 19].

Необхідно відзначити, що природні газові гідрати повинні розглядатися не самі по собі, а як одна з форм існування природного газу в надрах, детермінована термодинамічними й геологічними умовами. Утворення скупчень газогідратів та їх розташування, окрім термобаричних умов, контролюються неоднорідностями геологічного простору: температурним полем, що визначає розчинність газу у воді; полем проникності, що визначає умови міграції флюїдів; солоністю води, що також впливає на розчинність газу; умовами генерації газу.

Класифікація родовищ газових гідратів на планеті Земля за типом залягання наведена у табл. 1.1.

Дослідження умов утворення, стабільного існування і властивостей гідратів у природних умовах дають змогу впевнено прогнозувати їх наявність у різних регіонах суші, Світового океану та, зокрема, в межах Чорного моря. Цілеспрямовані пошукові роботи, що проводяться як на суші, так і в акваторіях, завжди виявляли газогідратні поклади. Для утворення газових гідратів необхідними є наступні умови: наявність газу, води, певне поєднання температури й тиску. Зрозуміло, газогідрати не лежать суцільним килимом у термодинамічній зоні гідратоутворення (одних відповідних температур і тисків недостатньо). Необхідний високий вміст органічної речовини у породах (від 0,5 до 4% і вище), активна генерація і міграція вуглеводнів у зону утворення гідрату. Величезні перспективні газогідратні поклади виявлені у межах полярних акваторій на глибинах води від 200 м, у районах Атлантичного, Індійського і Тихого океанів на глибинах від 500 до 700 м. Тільки у межах Мексиканської затоки виявлено понад 70 покладів газогідратів.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Таблиця 1.1. Класифікація родовищ газових гідратів на планеті Земля за типом залягання

Тип покладу	Місце розташування родовища
Глибоководні поклади	Глибоководна западина поблизу узбережжя Коста-Ріки
	Центрально-американський глибоководний жолоб, Гватемала
	Мексиканський район Центрально-американського глибоководного жолоба
	Центральна глибоководна частина Чорного моря
	Тихоокеанська западина, Орегон
	Курильська гряда, Охотське море
	Жолоб Нанкай, Японське море
	Глибоководна Перуанська западина, Тихий океан
	Каліфорнійський розлом, США
	Шельф Сахаліну, Охотське море
Узбережжя Японії	
Шельфові поклади	Мексиканська затока, США
	Підводне плато Блейк, Атлантичний океан
	Грязьовий підводний вулкан Хакон Мосбі, Норвегія
	Шельф дельти Нігеру, Атлантичний океан
	Осадкові породи Чорного моря, Україна
Континентальні поклади	Осадкові породи Каспійського моря, Росія
	Озеро Байкал, Росія
	Підводні гори Анаксимандра, Середземне море
	Узбережжя району поблизу міста Кула, Туреччина
Арктичні поклади	Район дельти Маккензі, Північний Льодовитий океан

– скупчення, пов’язані з осередками розвантаження флюїдів на дні морів, які формуються поблизу дна й контролюються флюїдопровідниками (грязьові вулкани, діапіри, розломи);

– скупчення, прямо не пов’язані з осередками розвантаження (що знаходяться на значній піддонній глибині), але також контрольовані потоками флюїдів.



Рис. 1.7. Фото Нової Каледонії з космосу [20]

Скупчення газових гідратів, що розташовані безпосередньо поблизу дна й приурочені до осередків розвантаження флюїдів, виявилися найбільш численними. Вони були знайдені у 12 районах Світового океану й у двох глибоководних озерах. Більшість районів з посередніми ознаками газових гідратів охарактеризовано тільки за результатами спостережень сейсмічного горизонту BSR.

У газогідратних покладах газ частково або повністю знаходиться у твердому гідратному стані. Стабільність газогідратних покладів залежить від інтенсивності процесів генерації, міграції й дифузійного розсіювання газів у розрізі порід та динаміки температурного режиму в регіоні. Термодина-

В акваторії Австралії, в районі Нової Каледонії сейсмічна розвідка виявила газогідратний поклад загальною площею понад 80 тис. км² при глибині води від 1 до 4 км. Запаси газу там у гідратному стані можуть бути від 20 до 200 трлн м³ (рис. 1.7).

Аналіз усіх відомих газогідратовиявлень показав, що існує два типи скупчень гідратів у морському середовищі:

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВІЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

мічна зона утворення й стабільного існування гідратів досягає кількох сотень метрів. Верхня межа існування газогідратних покладів у акваторіях зазвичай перебуває біля поверхні дна незалежно від складу газу. У межах суші розташування верхньої межі зони утворення гідратів залежить від складу газу. Наприклад, гідрати сірководню в породах з температурою близько 0°C можуть перебувати у стабільному стані безпосередньо біля поверхні землі, у той час як для гідратів метану верхня межа знаходиться на глибині понад 260 м [21].

Точні величини температури й тиску залежать, більшою мірою, від складу газу, що заповнює порожнини клатрату, а також геологічних умов (пористість, щільність гідратомісної породи), глибини й інших факторів. У табл. 1.2 наведено параметри процесу гідратоутворення, що встановлені у світових лабораторіях і в лабораторії інноваційних технологій Національного гірничого університету.

Слід зазначити, що незначні концентрації у метані інших газів, наприклад, 5% пропану, знижують тиск, при якому утворюються газові гідрати, у два рази [21]. Природний газ, стиснений до 7,48 атм, утворює газовий гідрат при температурі +1,1°C; якщо підвищити тиск газу до 54,4 атм, то газогідрат може утворитися вже при +15,5°C.

Усі типи акваторій, де спостерігаються газові гідрати, можна умовно розділити за морфоструктурними та тектонічними ознаками. До них відносяться:

- глибоководні басейни внутрішніх та окраїнних морів;
- континентальні схили конвергентних окраїн;
- підводні хребти острівних дуг;
- континентальні схили пасивних окраїн;
- спредингові басейни й полярні шельфи [22].

Дослідники виділяють два основних види газогідратних покладів: первинні та вторинні.

Таблиця 1.2. Параметри процесу гідратоутворення, що встановлені досліджуваними провідних лабораторій

Заклад, країна	Температура, °C	Тиск, МПа
Японія	+7 +8	5,8 - 6,2
Інститут нафтогазової геології та геофізики ім. Трофімука, Росія	4	4,5
	+3	5,3
Інститут проблем нафти та газу Сибірського відділення РАН, Росія	-5	1,6
Тюменський державний нафтогазовий університет, Росія	+1	0,2
	+1	0,5
Тюменський державний університет, Росія	+2	1,6
Державний університет Міссісіпі, США	-5	0,1
Науково-дослідний проект «Sugar», Німеччина,	+7	7,0
Китай	+3,5	0,1
Національний гірничий університет, Україна	+20	20,0
	+19	18,5
	+9	5,0

Первинні поклади – це поклади, в яких після їх формування не відбувалося циклічних фазових переходів «гідрат – вільний газ – вода – гідрат». Вони зазвичай приурочені до акваторій, де донні температури змінюються вкрай повільно. Більшість первинних покладів формується з розчинених у пластовій воді газів та розташовується в придонних відкладах, які характеризуються високою пористістю, низькою температурою й малою міцністю вмшуючих порід.

Часто первинні поклади не покриті літологічними породами. Газогідрати, що утворюються в порах, є так би мовити «цементом» й слугують непроникною «покришкою», під якою відбувається накопичення гідрату. Газові гідрати в первинних покладах можуть перебувати у диспергованому стані або у вигляді моноліту. На нижній

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

межі первинного покладу, що утворився, не відбувається значних змін, пористість і проникність порід залишаються практично незмінними й досить високими, що деякою мірою ускладнює розробку даного типу газогідратних скупчень.

Вторинні газогідратні поклади зазвичай знаходяться на материках. Вони формуються зі скупчень вільного газу, які розташовані під непроникними літологічними відкладами, при зниженні температур у розрізі порід нижче рівноважної для даного газу. Протягом геологічного часу температура у розрізі порід на материках неодноразово циклічно змінювалася, що призводило до циклічних фазових переходів з утворенням покладів газових гідратів та вільного газу. Під газогідратними покладами нерідко може існувати й поклад вільного газу або нафти. У результаті неодноразових фазових переходів на газоводяному контакті вторинних покладів має місце значна коагуляція пор (закупорювання пор мікрочастинками осадових порід) з різким зниженням проникності. Саме цей фактор сприяє ефективній розробці газогідратних родовищ шляхом зниження пластового тиску нижче рівноважного.

Зоною утворення газових гідратів є товща порід, у якій тиск і температура відповідають термодинамічним умовам стабільного існування гідратів газу. Зона гідратоутворення може бути визначена математично шляхом спільного рішення рівняння зміни термічного градієнта в розрізі порід і рівняння рівноважного стабільного існування гідратів у даному пористому середовищі. У теперішній час широко використовується запропонований Ю.Ф. Макогоном простий і надійний графічний спосіб [15]. На рис. 1.8 наведена схема визначення зони утворення гідрату на прикладі метану для умов материків та акваторій.

З підвищенням мінералізації води зона гідратоутворення зменшується, а за наявності важких газів зростає. Товщина зони гідратоутворення значною мірою залежить від температури й геотермічного градієнта. З підвищенням донних температур й геотермоградієнта зона гідратоутворення зменшується.

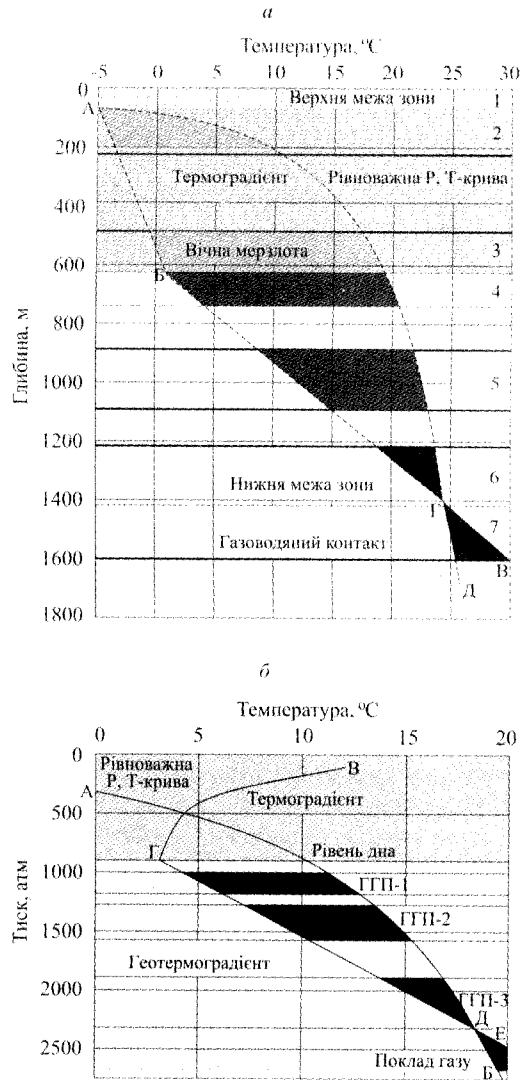


Рис. 1.8. Зони утворення газогідратних покладів в умовах материків (а) та акваторій (б) за Ю.Ф. Макогоном

У районах вічної мерзлоти товща порід, у якій існують газогідратні поклади, може досягати 400 – 800 м, а в деяких випадках перевищує 1000 м. В акваторіях Світового океану зона гідратоутворення починається від дна океану й зазвичай становить кілька сотень метрів. Субмаринні поклади приурочені, головним чином, до глибоководного шельфу й океанічного схилу з глибинами

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВІЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

води від 200 м – для умов приполярних районів та від 500 – 700 м – для екваторіальних регіонів.

Сумуючи значущі світові дослідження, можна зробити висновок, що механізм формування газогідратних покладів визначається та залежить від багатьох факторів, а саме: термодинамічного режиму розрізу порід у регіоні, інтенсивності генерації й міграції вуглеводнів, складу газу, ступеня газонасиченості й мінералізації пластових вод, структури пористого середовища, літологічної характеристики розрізу, геотермічного градієнта в зоні гідратоутворення й у підстильних породах, фазового стану гідратоутворювачів. Верхня межа зони утворення газових гідратів в акваторіях завжди знаходиться в товщі води, нижня – у розрізі порід. Більшість дослідників вважають найбільш перспективними зонами накопичення гідратів газу глибоководні шельфові відклади й осадки континентальних схилів.

Умови стабільного існування газогідратних покладів у межах материків і в акваторіях принципово різні. Газогідратні поклади, що сформувалися в акваторіях, слабо піддані впливу зміни температури на поверхні Землі. Навіть при значному рості приповерхневих температур у придонних водах температура залишається практично незмінною. Однак акваторіальні газогідратні поклади піддаються впливу зміни рівня Світового океану, який спричинений формуванням великих об'ємів льоду та його таненням [23].

У межах суші стабільно існують лише ті газогідратні поклади, які утворилися в період останнього заledenіння зі скупчень вільного газу, що збереглися під літологічними непроникними породами.

У надрах Землі розчинений газ виділяється з водного насиченого розчину у вигляді мікробульбашок. У разі сприятливих термобаричних умов скупчення мікробульбашок, поєднуючись, можуть формувати великі поклади вільного газу або поклади газових гідратів.

Зародження газогідратів завжди відбувається на вільній поверхні контакту «газ –

вода». У недонасиченому газом розчині процес утворення гідратів початися не може. Однак у випадку утворення центрів кристалізації (на поверхні мікробульбашок або на поверхні конденсату води в об'ємі газу) може розвинути активний процес росту кристалів газових гідратів з формуванням їх великих скупчень із розчиненого газу в недонасиченому розчині. В осадовому чохла порід газові поклади формуються тільки з вільного газу, що виділяється з перенасиченого розчину при зміні тиску й температури.

Необхідно також відзначити, що в межах зони утворення газових гідратів і в нижніх підстильних породах значну роль відіграє й значення величини геотермічного градієнта. Якщо геотермоградієнт у гідратонасичених підстильних породах перевищує його величину гідратоутворення, то відбувається розкладання газогідратів на нижній межі покладу. У результаті під газогідратним покладом будуть накопичуватися гази у вільному стані. В умовах постійного геотермоградієнта газогідрати у зоні гідратоутворення знаходяться у стабільному стані. Якщо градієнт у підстильних породах нижче його величини гідратоутворення, то відбувається формування гідратів і, відповідно, газогідратних покладів.

Є всі підстави припускати наявність газогідратів у Всесвіті. Наявні дані свідчать про умови їх утворення й існування на всіх планетах Сонячної системи (крім Меркурія й Венери), на деяких супутниках і астероїдах.

Таким чином, газові гідрати можуть утворюватися в будь-якому місці, де є вільний газ, вода, відповідні температури та тиски, що існують у просторі, в атмосфері планет, усередині планети, а також у технічних системах виробництва, транспортування і переробки газу. У реальних умовах технологічні гідрати утворюються в привибійній зоні пласта, якщо родовище знаходиться в зоні формування гідратів. Гідрати також утворюються, коли температура рідини падає нижче рівноважної температури в результаті великої депресії або під час перекачування води з температурою нижче

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

гідратної рівноваги в нижню зону газу газонафтових свердловин.

Гідрати можуть утворюватися на вибої свердловини експлуатаційних труб, особливо якщо газ присутній в цих трубах, в кільцевому просторі і в обладнанні бурової. Періодом найбільш схильним для початку утворення гідратів є час, коли свердловини холодні. Під час тривалого відключення свердловин на полярному або морському родовищі формування гідратів може повністю охопити свердловину та навіть знищити її.

Гідрати можуть утворюватися у будь-якій ділянці технологічної лінії збору газу та попередньої обробки, в транспортних системах великої протяжності, а також при підземному зберіганні та розподілі газу.

Для того, щоб визначити місце утворення гідратів, треба знати газовий склад, вміст солей у воді та парі, у складі газової фази до і після утворення гідратів, рівноважний тиск і температуру утворення гідратів й ефективні зміни тиску і температури. Під час зниження температури нижче лінії рівноваги гідрати утворюються і починають накопичуватися. Інтенсивність накопичення гідратів визначається багатьма факторами, найбільш важливими з яких є стан води, ступінь переохолодження і турбулентність потоку, швидкість формування вільної поверхні водно-газового контакту, інтенсивності гідратної дифузії та інших факторів.

Обидві форми техногенних та природних газових гідратів стійко існують і розкладаються в дуже широкому діапазоні температур. Температура утворення гідратів нижче 0°C є дуже важлива при розробці родовищ вуглеводнів в Арктиці, в деяких технологіях переробки газу, а також у вирішенні проблем у космічному просторі.

На жаль, було дуже мало робіт, присвячених вивченню умов утворення гідратів при температурах нижче 0°C , і часто отримані результати суперечливі. Знання характеристик гідрату за мінусових температур вкрай важливо у випадку надзвичайних ситуацій, коли різке зниження тиску в трубопроводі супроводжується швидким розкладанням гідратів і зниженням температури

нижче температури замерзання води. Приста крижана пробка утворюється в трубопроводі, яку набагато важче видалити ніж пробку гідрату газу. Слід зазначити, що гідрат є хорошим поглиначем рідини і може бути використаний в деяких методах для сушіння газів.

У зоні формування гідратів відбувається перехід води з льоду в газовий гідрат. При переході сухого газу на гідрати або лід, вони розкладаються через сублимацію. Це є основою для одного з застосовуваних методів видалення гідратів і льодових скупчень з трубопроводів.

Ємкісні та теплові властивості фазових переходів «гідрат – газ – вода – лід» при температурах нижче 0°C , які визначають термомеханічні властивості гідратів та їх вплив на стійкість інженерних споруд, особливо в арктичних морських умовах, є дуже важливими.

1.3. Методологічні та науково-практичні основи відомих способів і технологій розробки природних газогідратних родовищ

Способи розробки природних газогідратних родовищ базуються на закономірностях існування газових гідратів та їх властивостях. По-перше, береться до уваги те, що всі запаси газогідратів розташовані переважно в глибинних зонах. По-друге, що газогідрати існують при відносно високому тиску і низькій температурі. Хімічні зв'язки між молекулами відсутні. Молекули води з'єднані водневим зв'язком, який легко розпадається при зниженні тиску та підвищенні температури. На цих двох основних характеристиках і базуються сучасні методи видобутку донних газогідратів.

На сьогодні існує чотири основних способи видобутку газу з газогідратних покладів. Це зниження тиску нижче рівноважного, нагрів гідратовмісних порід вище рівноважної температури, їх комбінація та закачування інгібіторів у пласт газового гідрату. Усі вони ґрунтуються на застосуванні дисоціації – процесу, в ході якого речовина розпадається на більш прості складові. У

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

випадку з гідратами природного газу дисоціація проходить при підвищенні температури і зниженні тиску, коли кристали льоду тануть, тим самим вивільняючи молекули природного газу, замкнені усередині кристалу. Вибір технології розробки залежить від умов конкретного газогідратного родовища, а вартість видобутку газу повинна бути порівнянна з ціною видобутку стандартного природного газу. Існує декілька способів дії тепловим джерелом на газовий гідрат з метою видобутку з нього газу метану.

Способи закачування теплоносія у газогідратний пласт основані на подачі тепла всередину кристалічної решітки гідрату з метою підвищення температури і прискорення процесу дисоціації.

Основним принципом, що лежить в основі теплових методів видобутку природного газу з газогідратних покладів, є підведення тепла до зони розкладання газових гідратів, причому теплопідвід здійснюють за рахунок проведення у зоні розкладання газових гідратів екзотермічної каталітичної реакції з питомим тепловиділенням, що перевищує теплоту дисоціації твердого газогідрату.

Як теплоносієм може використовуватися тепла вода, газ, пара й інші агенти. Теплоносієм закачується у газогідратний пласт через нагнітальну свердловину, а газ, що вивільнився, виходить з експлуатаційної свердловини.

Відомо, що процес дисоціації газових гідратів за допомогою закачування теплої води складається з чотирьох стадій:

1. Витіснення вільного метану внаслідок закачування води.
2. Додаткове формування гідрату метану в зоні надходження теплоносія через міграцію дисоційованого газу і води.
3. Дійсне розкладання метанового гідрату.
4. Завершення процесу дисоціації.

Методи теплової дії на пласт спрямовані на підвищення температури у привибійній зоні пласта. До них відносять метод циркуляції гарячої води по стовбуру свердловини для підвищення температури на вибої, метод обігріву стовбура свердловини нагріва-

чами, встановленими на вибої для підвищення температури в пристовбурній зоні; пароциклічна обробка свердловини, яка передбачає закачування гарячої води в продуктивний горизонт, з подальшим глушінням на період, необхідний для достатнього переміщення тепла в пласті, після чого відбувається видобуток газу та води з тієї ж свердловини, через яку нагнітали гарячу воду; метод використання геотермальної води як теплоносія та ін.

Відповідно до існуючого методу з використанням термальних вод (рис. 1.9), термальна вода подається у верхню частину газогідратного шару через кластер свердловин. Природний газ, отриманий при розкладанні газового гідрату, збирається на поверхні, у той час як холодна вода знову нагнітається у шар, що знаходиться нижче. Недоліками даної технології, на наш погляд, є те, що закачування додаткової води у продуктивну зону призведе до зниження відносної проникності газогідратного шару. Також при застосуванні методів циркуляції гарячої води й обігріву стовбура свердловини в районі, де пластова температура досягає значення вищого за 3-фазову ідентичну температуру, відбувається дисоціація метанових гідратів і в той же час спостерігається підвищення тиску, яке пов'язане з газом, що виділяється з метанових гідратів. Дисоціація метанових гідратів припиняється у районі, де пластовий тиск стає рівним значенню 3-фазового ідентичного тиску.

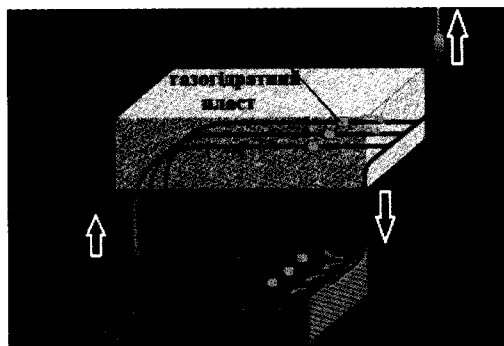


Рис. 1.9. Спосіб розробки газогідратного родовища шляхом використання геотермальних вод

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВІЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

При застосуванні даних методів процес збільшення зони з підвищеною температурою надзвичайно повільний, оскільки тепло переноситься завдяки теплопровідності. Однак, незважаючи на такі об'єктивні складнощі, вченим Канади вдалося у 2002 році в районі родовища Малік провести дослідження, в результаті яких було досягнуто успіх з видобування метанового газу з покладів метанових гідратів вперше в світі, застосовуючи метод циркуляції гарячої води.

При застосуванні методів, які базуються на закачуванні гарячої води в пласт (рис. 1.10), таких як пароциклічна обробка і термозаводнення, поширення тепла відбувається набагато швидше у порівнянні з іншими тепловими методами. В цьому випадку, найімовірніше, буде відбуватися збільшення зони дисоціації газових гідратів, за умови, що нагнітання гарячої води буде рівномірним, тобто без ускладнень.

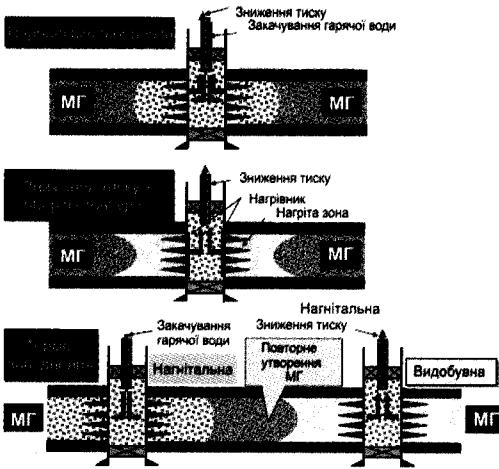


Рис. 1.10. Різновиди термальних методів дії на пласт: МГ – метановий гідрат

Насправді, закачування гарячої води є складним процесом. Більш того, при термозаводненні метановий газ, що виділяється внаслідок дисоціації метанових гідратів біля нагнітальної свердловини, охолоджується знову, в напрямку поширення видобувної свердловини, і при цьому буде спостерігати-

ся вторинне утворення метанових гідратів між свердловинами, що в свою чергу різко знизить проникність і запобігатиме подальшому рівномірному нагнітання гарячої води.

Необхідно відзначити, що розглянуті способи можна застосовувати за наявності над покладом порід – покришок.

Якщо ж поклад розташовано на дні, тоді застосування термічного способу видобутку донних газогідратів характеризується тим, що проводять поступове розчинення верхнього шару скупчень газових гідратів водою, що має природну температуру водоюми і не є насиченим розчином газу. Її подають у дзвін, спущений на дно, з утворенням у ньому водно-газової суміші з метаном і його гомологами, потім відкачують суміш метану та його гомологів на поверхню. Далі, за рахунок ефекту газліфта, воду, що подається у дзвін розподіляють по внутрішній поверхні його стінки за допомогою тонких труб, облаштованих на кінці в нижній частині дзвону гідрантами-форсунками для силової подачі води в різних напрямках для розмиву донних відкладів газових гідратів. На рис. 1.11 наведено загальну схему даного способу видобутку газу з газогідратів [24].

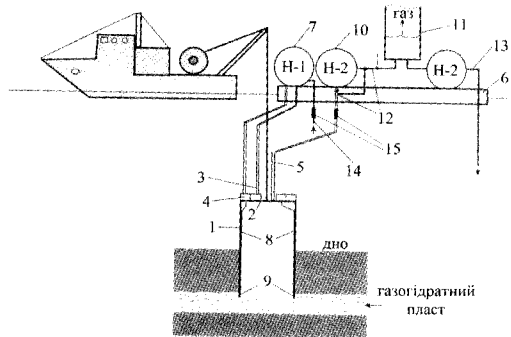


Рис. 1.11. Загальна схема роботи при застосуванні насосів, встановлених на плавасобі: 1 – дзвін; 2 – верхня торцева поверхня; 3 – труби для розподілу та подачі води; 4 – баки для води; 5 – труби для відбору суміші газу і води, що утворюється; 6 – платформа; 7 – насос; 8 – тонкі труби; 9 – гідранти-форсунки; 10 – насос; 11 – бак-роздільник для газу; 12 – система труб; 13 – трубопровід для закачування води на глибину; 14 – труби для закачування води з шару води з низьким вмістом газу; 15 – односторонні клапани

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Дзвін 1 являє собою циліндричну металеву конструкцію, де на верхній торцевій поверхні 2 встановлені труби 3 з пристроями у вигляді баків 4 для розподілу і подачі води у труби 5 для відбору суміші, що утворюється. На платформі 6 або судні розташовані насоси 7 і вимірювальні прилади для контролю подачі води. Насоси 7 можуть бути зануреними і розташованими на торцевій поверхні 2 дзвона 1 або встановленими в шарі води залежно від технологічної необхідності. Вода, що надходить під тиском по трубах 3, розподіляється в середині пристроїв-баків 4, установлених на верхній торцевій поверхні 2 дзвона 1, і по тонких трубах 8, на кінці яких розташовані гідранти-форсунки 9, виходить під напором у нижній торцевій частині дзвона.

На платформі 6 також розміщують насос 10 і прилади для контролю за системою відкачки продукту що утворюється, а також бак-роздільник 11. Система труб 12 з'єднує труби 5 для відбору суміші, що утворюється з газу і води з баком-роздільником 11 газу. Бак-роздільник 11 має насос і трубопровід 13 для закачування води на глибину. На трубах 14 для закачування води з шару води з низьким вмістом газу і на трубах 5 для відбору водної суміші, що утворюється, встановлені односторонні клапани 15. Насоси можуть бути також зануреними і розташованими як поблизу дзвона, так і в шарі води з низьким вмістом метану.

Переваги даного методу:

- мобільність установки: все обладнання може бути розташоване на судні;
- зниження екологічного навантаження на територію видобутку газу;
- зниження матеріальних та експлуатаційних витрат залежно від інших методів видобутку газогідратів;
- робочою рідиною слугує вода з природною температурою водоюми.

Недоліки даного методу:

- не врахована можливість контакту сірководню з зануреним обладнанням;
- піднята на поверхню водно-газова суміш потребує розділення й очищення, що додає об'єктивних технологічних труднощів і певних витрат;

– неможливість використання декількох дзвонів з одного судна, що значно б збільшило продуктивність роботи за встановлений час;

– невідома максимальна допустима глибина для спуску глибинного обладнання з урахуванням донних тисків і температур.

Цікавим методом видобування є метод електрообігріву: підвищення пластової температури шляхом передачі (пропускання) електричної енергії, такої як електричний струм через електричні зонди, що використовуються при видобутку високов'язкої нафти.

Іншою технологією видобутку газу із газових гідратів є застосування гідророзриву. При гідророзриві відбувається механічна дія на шар газогідрату, при якому газогідратний поклад «розривається» по площинах мінімальної міцності завдяки дії на шар тиску, створюваного закачуванням в пласт флюїду. При цьому використовуються флюїди, за допомогою яких з поверхні на вибір свердловини передається енергія, що необхідна для розриву газогідратного шару. Способом передбачено, що після розриву під дією тиску рідини тріщина повинна збільшитись і, таким чином, розшириться область шару, дренована свердловиною. Акцент у даній технології робиться на збільшення поверхні переміщення тепла та маси.

Формування сполучених тріщин сприяє створенню конвекційних течій у газогідратному покладі й, відповідно, поліпшенню переміщення тепла та маси (рис. 1.12). Також пропонується застосовувати кілька горизонтальних або похилих свердловин для поліпшення теплообміну.

Головним недоліком даної технології є високий ступінь небезпеки раптового розкладання газового гідрату внаслідок дії на нього підвищеним тиском. Це може призвести до розкладання газогідрату, утворенню надлишкового тиску в самому гідраті та, як наслідок, виходу великого об'єму газу за короткий проміжок часу. До того ж газ, що накопичився під шаром гідратів, може перебувати під високим тиском, що може призвести до різкого викиду газу.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

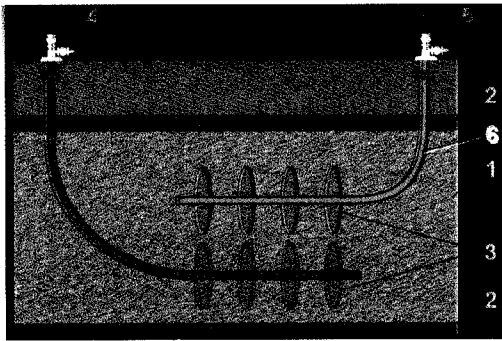


Рис. 1.12. Спосіб розробки газогідратного родовища шляхом використання гідророзриву: 1 – непроничні породи; 2 – тріщини; 3 – шар газового гідрату; 4 – нагнітальна свердловина; 5 – обладнання для відбору газу; 6 – експлуатаційна свердловина

Також незрозумілий механізм тріщиноутворення в самому газовому гідраті, тому що фізичні властивості газогідратів радикально відрізняються від усіх гірських порід, що розробляються за допомогою гідророзриву. Отже, уявляється практично неможливим прогнозування утворення тріщин у шарі газогідрату.

Методи зниження тиску є придатними для газогідратних пластів, у яких насиченість гідратами невелика, а газ чи вода не втратили свою рухливість. Природно, що при збільшенні гідратонасиченості ефективність даних методів різко падає. Так, на наш погляд, при насиченості пор гідратами понад 80% отримати газ із них за рахунок зниження вибірного тиску практично неможливо.

Для видобутку газогідратів за допомогою зниження гідростатичного тиску пропонують випуклий уловлювач продуктів розкладання газогідратів (УПРГ), який опускають на причіпному пристрої з борту плавзасобу на морське дно. Принцип цього способу оснований на ізоляції внутрішнього об'єму УПРГ від зовнішнього морського середовища. Електронасосом відкачується з уловлювача морська вода з донними відкладами, чим знижується гідростатичний тиск. У результаті зниження тиску газогідрати під уловлювачем розкладаються на прісну воду і газ. Газ відбирають по гнучкій

трубі в смості плавзасобу або в плавучі газгольдери, або на берег для подальшого використання. Вироблену прісну воду за необхідності подальшого використання відкачують по іншій гнучкій трубі зі своїм електронасосом на плавзасіб або на берег. Під дією власної ваги УПРГ опускається в улоговину до тих пір, доки процес розкладання газогідратів не дійде до підониви його пласта. Після відпрацювання шару газових гідратів УПРГ піднімають до поверхні дна й починають розробляти сусідню ділянку покладу. На рис. 1.13 наведено спосіб видобутку газу та прісної води з підводних газогідратів зниженням гідростатичного тиску [25].

Цей спосіб здійснюється наступним чином: випуклий догори куполоподібний відкритий знизу уловлювач продуктів розкладання газогідратів (газів і води) 3, опускається на причіпному пристрої (можливо тросі) 4 з борту мобільного плавзасобу (судно, баржа, понтон, платформа тощо) на морське дно з газогідратним покладом 1. Край уловлювача по нижньому периметру 5 є гострим і заглиблюється в донний ґрунт під дією власної ваги уловлювача, що забезпечує герметизацію внутрішнього об'єму уловлювача від зовнішнього морського середовища. Герметизація може бути додатково забезпечена газо- та водонепроникним еластичним фартухом 6, прикріпленим по всьому периметру до нижньої частини корпусу уловлювача. Поглиблення гострого краю уловлювача може регулюватися (підсилюватися) електровібратором 7, що кріпиться до корпусу уловлювача. На корпусі уловлювача монтуються електронасос 8, з'єднаний електрокабелем 9 з плавзасобом.

При вмиканні електронасос відкачує з-під уловлювача морську воду з донними відкладами і мінеральною частиною газогідратів 10 за його межі по гнучкій трубі 11, знижуючи внутрішній тиск під уловлювачем, в результаті чого газогідрати розкладаються зі своєї поверхні (покрівлі) з інтенсивністю, пропорційною різниці між їх внутрішнім тиском і тиском на їх покрівлі, що створюється при відкачуванні води з-під уловлювача.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

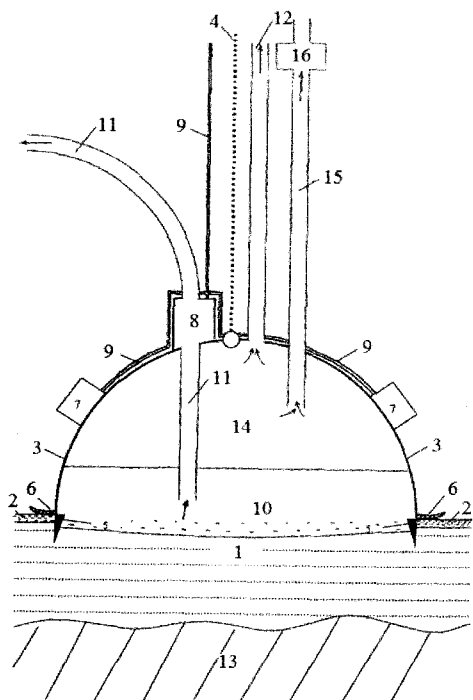


Рис. 1.13. Схема видобутку газогідратів за допомогою зниження гідростатичного тиску: 1 – газогідратний поклад; 2 – донні відклади; 3 – вигнутий уловлювач продуктів розкладання газогідратів (УПРГ); 4 – причіпний пристрій для опускання УПРГ; 5 – край уловлювача по нижньому периметру; 6 – еластичний фартух; 7 – електровібратор; 8 – електронасос; 9 – електрокабель; 10 – морська вода з донними відкладами і мінеральною частиною газогідратів; 11 – гнучка труба; 12 – гнучка труба, що виходить з верхньої частини корпусу УПРГ; 13 – підшва газогідратного пласта; 14 – середня частина УПРГ; 15 – окрема гнучка труба; 16 – насос, розташований на верхньому кінці окремої труби

Виділений вільний газ спрямовується в гнучку трубу 12, що виходить з верхньої частини корпусу уловлювача, і надходить по цій трубі на борт плавзасобу або в плаваючий газгольдер, або на берег для подальшого використання.

При відкачуванні донних осадових і мінеральної частини розкладеного пласта газогідратів під уловлювачем в газогідратному пласті утворюється штучна улоговина, в яку в міру її поглиблення, уловлювач опускається під дією власної ваги.

Поглиблення уловлювача й опускання уловлювача продовжується до тих пір, доки вертикальне розкладання пласта газогідратів не дійде до його підшви 13, на що буде вказувати припинення надходження газу, що виділяється (хоча до цього процес може бути зупинений у будь-який момент припиненням роботи насоса 8). Потім уловлювач піднімають до поверхні дна і переміщують його на сусідню ділянку газогідратних покладів.

Розкладання газогідратів повторюється аналогічним чином на новому місці, а донні відклади, що відкачуються, й мінеральну частину газогідратів скидають по трубі 11 в утворену при попередньому циклі розкладання газогідратів улоговину, що зменшує екологічну шкоду донній біоті та знижує ступінь забруднення всієї товщі морської води і морського дна, в тому числі й над неопрацьованою ще площею газогідратних покладів.

За необхідності, особливо в тропічних і субтропічних аридних (сухих) кліматичних умовах, прісну воду, що виділяється, доцільно не скидати, а також відкачувати із середньої частини уловлювача 14 по окремій гнучкій трубі 15 за допомогою насоса 16, розташованого на верхньому кінці труби 15, в накопичувач на плавзасобі або на березі для подальшого використання.

Конструкція уловлювача має відповідати наступним вимогам:

- витримувати високий зовнішній гідростатичний тиск;

- мати достатню вагу, щоб протидіяти спливаючому моменту, рівному вазі морської води, що витісняється ним і газом під ним.

До переваг методу зниження гідростатичного тиску можна віднести:

- практично реалізується принцип зниження тиску для розкладання газогідратів;

- не потрібно дороге громіздке підводне буріння;

- не потрібно штучне нагрівання води для термічного розкладання газогідратів;

- не потрібно дороге використання інгібіторів (метанолу та ін.);

- можливість одночасного використання багатьох уловлювачів у комплексі на одно-

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

му плавзасобі, що дозволяє довести продуктивність одного комплексу до сотень мільйонів кубічних метрів газу на рік і більше, що порівняно з класичними технологіями видобутку газу зі свердловин на найбільших внутрішньоконтинентальних родовищах газу.

До недоліків слід віднести:

- зниження тиску без підведення тепла призводить до ендотермічного охолодження, внаслідок чого контактна поверхня покривається кіркою льоду, яка надалі обмежує тиме дифузію і подальше утворення газу та теплоперенос усередині газового гідрату;

- великі енерговитрати та кількість електронасосів, які виконують певні операції;

- не враховані умови впливу сірководню на ковпак уловлювача та труб, які до нього під'єднанні;

- довготривалість та громіздкість процесу.

При застосуванні теплових методів у поєднанні з методом зниження тиску очікується майже 100% видобуток метану шляхом синергетичного ефекту зниження тиску та нагрівання, якщо умови є сприятливими.

У літературі зустрічається метод закачування вуглекислого газу в пласт газових гідратів. Проте такий спосіб досконало ще не представлений, і авторами пропонується відповідна розробка такої технології, яка надана у другому розділі даної монографії.

Окрім вищеперелічених існує ще один спосіб – дія інгібіторами. При їх подачі всередину газогідратного шару відбувається зміна складу газового гідрату. У численних роботах, присвячених дослідженню дії інгібіторів на процес гідратуутворення, встановлено, що введення інгібітора певної концентрації призводить до порушення рівноважних умов гідратуутворення, а саме до порушення рівноважної температури на фронті «газ – газогідрат», сприяючи дисоціації останнього й вивільненню метану, що міститься в газогідратних покладах.

Початковий етап підпорядковується в основному законам підземної гідравліки. У цей час має місце режим несталої фільтрації двофазного флюїду з поступовим зниженням насиченості привибійної зони інгібіто-

ром до рівноважної, при якій винос рідкої фази практично припиняється. Зважаючи на короткочасність та складність розрахунків, тривалість цього етапу визначається дослідним шляхом закачування інгібітора в реальних умовах. Етап можна вважати завершеним при сталому постійному дебіті газу. За даними закачувань метанолу в родовища газових гідратів, тривалість початкового етапу складає 3 – 5 діб.

Другий етап характеризується процесом поступової зміни складу інгібітора в пласті за рахунок випадіння з газу вологи через зміну термодинамічних умов під час руху газу в зоні закачування та поглинання вологи інгібітором унаслідок меншої пружності парів води над його розчином.

На вибір того чи іншого інгібітора впливають такі основні фактори: геологічні, фізико-географічні та кліматичні умови того чи іншого родовища; технологічні особливості інгібітора; корозійна активність основного реагенту, що входить до складу інгібітора; його сумісність з мінералізованою (морською) водою і з іншими реагентами; очікувані та фактичні питомі витрати інгібітора в промислових умовах і техніко-економічні показники з урахуванням додаткових витрат на зберігання реагентів, створення резервних запасів та утилізації промислових стоків; клас токсичності та дотримання заходів безпеки, необхідних при застосуванні реагенту; шляхи утилізації відпрацьованих розчинів інгібіторів, які не підлягають регенерації, з метою забезпечення вимог до охорони навколишнього природного середовища (знешкодження промислових стоків з урахуванням особливостей охорони геологічного середовища).

На цей час для розробки газогідратних покладів методом закачування інгібіторів у світі як інгібітор використовується практично тільки метанол. Метанол – широко поширений антигідратний реагент, що використовується як каталізатор розкладання газового гідрату на газ і воду і, як наслідок, надходження природного газу на поверхню по трубопроводу.

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВІЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

Повсюдне використання метанолу як інгібітора обумовлено наступними причинами:

- відносно низькою вартістю (у порівнянні з іншими інгібіторами) та широким поширенням;

- найвищою серед відомих інгібіторів антигідратною активністю, що зберігається навіть при низьких температурах;

- дуже низькою температурою замерзання концентрованих розчинів метанолу та виключно малою їх в'язкістю навіть при температурах нижче -50°C ;

- некорозійністю метанолу та його водних розчинів.

Проте використання інгібіторів на основі метанолу має низку серйозних недоліків, до яких, насамперед, відносяться:

- дуже висока токсичність (як при дії парів, так і при попаданні на шкірні покриви та всередину організму), а також висока пожежонебезпека;

- можливість випадання солей при змішуванні з сильномінералізованою пластовою водою;

- висока пружність парів метанолу (нормальна температура кипіння близько 65°C) та пов'язана з цим його дуже висока розчинність у стиснутому природному газі і, відповідно, підвищені питомі витрати даного інгібітора.

Висока токсичність метанолу та його пожежонебезпека обумовлюють необхідність суворого дотримання вимог техніки безпеки, що практично зводить до мінімуму можливість отруєнь метанолом технічного персоналу. Тим не менш, завжди існує ймовірність аварії на будь-якому етапі застосування інгібітора і, в результаті розливу метанолу, забруднення навколишнього середовища й отруєння персоналу.

Зазвичай метанол зберігається у відкритих резервуарах. Це дозволяє повітрю розчинитись у метанолі. Тобто при закачуванні в поклад метанолу зі вмістом повітря, останнє може прореагувати з сірководнем, формуючи сірку, яка збільшує ризик корозії підземної частини труби. Також кисень дифундує через металеву поверхню труби і збільшує швидкість корозії. Кисень веде до

зміни складу і морфології шару сульфідів заліза, утворюючи «наліт» з FeS , який збільшує ризик локальної корозії. Метанол – це легка субстанція, тому існує можливість його переходу в пару, яка в свою чергу випаровується, що веде до втрат інгібітора й потреби закачування більшої кількості метанолу, ніж потрібно. Саме тому цей спосіб навряд чи виявиться рентабельним унаслідок високої вартості інгібіторів.

Також відомо, що метанол дуже добре розчинний у воді. Тому виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок, що однією з головних проблем застосування метанолу є неекономічність його використання.

Авторами наведено основні принципові схеми, на основі яких на сьогодні пропонується безліч способів розробки покладів газових гідратів. Однак всі сучасні схеми розробки ще потребують досконалих експериментальних досліджень безпосередньо у межах конкретних родовищ газових гідратів.

1.4. Процеси гідратування у метаномістких вугленосних відкладах та небезпека їх викидів

Враховуючи низку особливостей газових гідратів, які вже були висвітлені у попередніх підрозділах, а також те, що у процесі гідратування об'єм води збільшується на 26 – 32% у порівнянні зі звичайним збільшенням об'єму води на 2% при змерзанні, необхідно зупинитися на ефекті Бріджмена, характерного для газогідратів. Мається на увазі вибухоподібне руйнування при зсувних деформаціях або різноспрямованих знакозмінних динамічних навантаженнях.

Ще у 2008 році була висунена гіпотеза про можливий зв'язок викидів вугілля і газу у метаномістких вугленосних відкладах з металевмісними газовими гідратами [26]. Аналіз розподілу значень температур і тисків по розрізу вугільних родовищ показує, що є ціла низка басейнів, де природна зона гідратування може досягати глибин 1800 – 2000 м. До них, в першу чергу, можна віднести Воркутинський басейн (Росія), де у відкладах, що містять вугілля, спосте-

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

рігаються порові тиски води і газу, близькі до гідростатичних, а температурні режими, склад рудникових газів та солоність води такі [27 – 29], що гідратоутворення можливе в інтервалі глибин 250 – 1200 м. Близькі параметри зони гідратоутворення можна очікувати в районі рудників «Баренцбург» (о. Шпіцберген) [30 – 32]. Для вугілля інтервал зони гідратоутворення буде менше, оскільки, як показують лабораторні дослідження, рівноважний тиск переходу «газ – гідрат» у вугіллі на 2 – 5% вище ніж у піщаниках, що пов'язано з сорбційними властивостями вугілля.

У Донбасі, в непорушеному масиві термобаричні умови для гідратоутворення мають місце тільки для сірководню, для вуглеводневих та вуглекислого газів вони відсутні. Проте при розробці вугільних родовищ значення температур і тисків навколо виробок істотно відрізняються від спостережуваних у природних умовах. Причому, це істотно збільшується з глибиною розробки. Як правило, за рахунок провітрювання виробок, дифузії повітря в обвалений простір, впливу водних мас з поверхні у глибші горизонти, нагнітання води у вугільні пласти при проведенні противикидних заходів, десорбції метану, адіабатичного його розширення і т.п., може відбуватися зниження температури у просторі навколо виробок до 10 – 15°C у порівнянні зі значеннями *in situ* [33]. На ці значення температур накладається зміна температурного режиму, пов'язана з виділенням тепла за рахунок роботи машин і механізмів у виробці. Максимальні значення температур фіксуються, як правило, у зоні окислення вугілля в 0,5 м від вибою виробки, де підвищення температур пов'язане з фізико-хімічними процесами [34]. Окрім цього, короточасні підвищення значень температур фіксуються при проходженні зон максимумів опорного тиску. Це пов'язано з максимальними енерговитратами при бурінні цих зон і максимальними відмінностями від природних температурних режимів.

Як правило, відновлення температурного режиму в просторі навколо виробок не перевищує 4 – 8 год, а процес стабілізації

температурного режиму пов'язаний, в першу чергу, з інтенсивністю ведення гірничодобувних робіт.

Прояви гірського тиску в інтервалах порід масиву, прилеглих до виробок, носять диференційований характер. Як у просторі навколо виробок, так і за падінням вугільних пластів має місце чергування інтервалів порушених (зони дезінтеграції) і непорушених порід та вугілля [35, 36]. Першим відповідають зони максимумів опорного тиску, де значення тисків можуть перевищувати гідростатичні у 2 – 4 рази [37, 38].

У вугільних пластах загальна протяжність зон, де фіксуються відхилення значень тисків від гідростатичних, не перевищує 20% від глибини розробки [38], а максимальні деформації вугілля мають місце на відстані 1,5 – 4 м від вибою лав. Зміна градієнтів тисків реєструється у вугільних пластах на видаленні до 100 м від виробок. Структурні зміни вугілля фіксуються в інтервалі 0 – 20 м [39].

У породах, що вміщують вугільні пласти, зона опорного тиску має менші розміри і залежить від їх фізико-механічних властивостей. Наявність в інтервалах структурних змін вугілля зон дезінтеграції порід, у межах яких газ знаходиться у вільному стані, призводить до формування тут теплоізоляційних екранів за рахунок того, що газонасичені зони характеризуються зниженою температуропровідністю у порівнянні з зонами, де газ у вільному стані відсутній. Подібні картини мали місце, зокрема, при термометричних дослідженнях на газових родовищах Тюмені [40].

Іншою важливою особливістю газонасичених зон є те, що у процесі виділення його у тріщинуваті зони відбувається адіабатичне розширення газу, що призводить до зниження температур у цих зонах.

Таким чином, враховуючи відмінність термобаричних умов від нормальних, починаючи з глибин залягання вугільних пластів понад 200 м у зонах максимумів опорного тиску, можна чекати переходу вільного газу у фазу гідрату. Як приклад, наведено дані по Центральному району Донбасу (рис. 1.14).

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВІЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

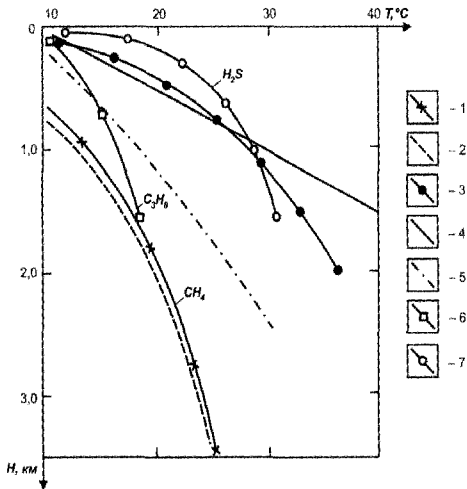


Рис. 1.14. Зіставлення змін значень температур з глибиною з рівноважною кривою гідратування (Центральний район Донбасу): 1 – рівноважна крива гідратування CH_4 у піщаниках; 2 – рівноважна крива гідратування CH_4 у вугіллі; 3 – рівноважна крива гідратування з урахуванням максимальних тисків у зоні максимуму опорного тиску; 4 – розподіл температур з глибиною у непорушеному масиві; 5 – мінімальні значення температур, зареєстровані у процесі ведення добувних робіт; 6 – рівноважна крива гідратування C_2H_6 у піщаниках; 7 – рівноважна крива гідратування H_2S у піщаниках

Процес гідратування носить лавиноподібний характер. Пов'язано це з тим, що у гідрат переходить не лише вільний газ, але й сорбований, а також газ, що входить до хімічного складу вугілля. Подібна картина спостерігається у нафтових родовищах, що знаходяться в зонах гідратування [41]. Окрім цього, при гідратуванні об'єм гідрату на 26 – 32% перевищує об'єм води, з якої він формується, що веде до підвищення тисків пластів і прискорює процес гідратування.

У схожих випадках в Арктиці протягом декількох годин у затрубному просторі формувались пробки гідратів потужністю до 5 – 10 м, що перешкождали видобутку газу і часто призводили до деформацій та зминання на цих ділянках труб обсадних колон.

Руйнування гідратонасичених порід залежить від термобаричних умов, у яких

знаходяться породи. У разі скидання тиску й підвищення температур відбувається поступове руйнування гідратів з виділенням вільного газу і води. При цьому відбувається розшарування порід або уздовж напарування, або уздовж розривних порушень та деструкція гідратів, що супроводжується специфічним потріскуванням.

При руйнуванні газогідратів у зоні гідратування часто спостерігається ефект Бріджмена – вибухоподібне їх руйнування. Пов'язано це з тим, що при зсувних деформаціях або різноспрямованих знакозмінних динамічних навантаженнях, в умовах досягнення критичних тисків фазового переходу «лід – вода», починається виділення газу з гідрату у вільну фазу. Цей процес чимось нагадує процес виділення газів при кипінні рідини і впродовж декількох хвилин захоплює увесь об'єм гідрату. Великі об'єми газу, що виділяється, скидаються в ослаблені зони. Таким чином, вважаючи близькість фізики процесів динаміки й енергетичних параметрів, можна зробити висновок про можливий зв'язок викидів з вибухоподібним руйнуванням гідратів.

Підтвердженням цього припущення може слугувати те, що на пластах крутого падіння порожнини викидів розташовуються в основному паралельно вибою, на відстані 3 – 4 м від нього, відразу ж безпосередньо за зоною максимумів опорного тиску [29].

На користь даної гіпотези свідчать наступні відомі особливості протікання викидів [27, 29, 33]:

- викидонебезпечність вугільних пластів зростає зі збільшенням тиску газу;
- спостерігається належність викидів до зон різкого зменшення початкової швидкості газовиділення;
- фіксація знижених значень температур на викидонебезпечних ділянках у порівнянні з невикидонебезпечними;
- перевищення кількості газу у 20 – 30 разів, що виділяється при викиді від природної газонасиченості пластів;
- відмічені факти трансформації викидонебезпечними пластами спектра частот вибухового імпульсу у височастотну об-

1. УМОВИ ФОРМУВАННЯ, ІСНУВАННЯ ТА СПОСОБИ ВИЯВЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

ласть, що не характерно для газонасичених порід, але спостерігаються у гідратах, що мають високі значення швидкостей поширення пружних коливань і низькі коефіцієнти поглинання високочастотних складових коливань. Окрім цього при деструкції гідратів у породах має місце специфічне потрескування і розшарування порід.

Вважаючи значне збільшення об'єму гідратів природних газів у порівнянні з водою, з якої вони утворюються, на ділянках їх утворення може спостерігатися зривання порід, яке має місце в Арктиці при сезонному промерзанні таликів. Мабуть, з цим може бути пов'язане «випинання» вибою [42] перед викидом.

Окрім цього, при руйнуванні гідратів можливе погіршення механічних характеристик порід, як це, наприклад, мало місце на континентальному схилі Атлантичного узбережжя Америки, де деструкція гідратів призвела до великого зсуву мулів і глин [43].

Отже, при веденні підготовчих і добувних робіт необхідно враховувати можливість утворення газових гідратів з природних газів як у вугіллі, так і у вміщуючих породах. Тому при нагнітанні води у пласти, в процесі противикидних заходів, її температура має бути вищою за температуру гідратуутворення. Оптимальнішим було б використання для цих цілей водних розчинів NaCl і CaCl_2 з концентраціями не нижче 3%.

1.5. Висновки

У розділі надано історичний огляд з періоду відкриття газових гідратів до сучасних досліджень у галузі умов формування і стабільного їх існування. Представлено провідні дослідники та світові наукові спільноти й корпорації, які вже займаються експериментальними дослідженнями безпосередньо на морському дні та роблять апробації різних схем розробки покладів газових гідратів.

Висвітлено основні способи виявлення та розвідки родовищ газових гідратів у Світовому океані, серед яких найпоширенішим

є геофізичний метод – сейсмозв'язка, яка базується на високій акустичній провідності газових гідратів, завдяки їх зниженій щільності та низькій теплопровідності.

Встановлено, що 98% покладів газогідратів розповсюджені у донних відкладах морів і океанів на глибинах понад 500 м, і лише 2% – на материках. Це є клатратні з'єднання, які зовні нагадують спресований сніг. Завдяки своїй структурі один об'єм газового гідрату може містити до 180 об'ємів чистого газу. З'ясована нестабільність газогідратів при зниженні тиску та підвищенні температури. Їх склад описується формулою $M \cdot n \cdot H_2O$.

Газові гідрати до 70-х років ХХ століття розглядалися світовою науковою спільнотою як потенційне джерело палива ХХІ століття, оскільки вміст палива в газових гідратах перевищує кількість вуглеводнів у всіх інших його видах, а вміст метану в газових гідратах сумісний з кількістю кисню в атмосфері планети Земля.

Досліджено основні морфологічні типи, термобаричні умови та структури газогідратних покладів, які виявлені дослідниками на сучасному етапі. Завдяки цим дослідженням світовою науковою спільнотою передбачається, що є всі підстави припускати наявність газових гідратів у Всесвіті, а саме деякі дані свідчать про умови їх утворення й існування на більшості планет Сонячної системи, де є вільний газ, вода, знижена температура та високий тиск.

Газогідрати також супроводжують технологічні лінії збору газу при його видобуванні, транспортуванні або зберіганні за наявності тих самих фізичних і термобаричних умов.

Розглянуто відомі запропоновані світовими вченими та запатентовані технології розробки газогідратних покладів, а також переваги та недоліки основних методичних підходів з точки зору гірничодобувного досвіду авторів.

**2.1. Основні риси геологічної будови
Чорного моря та виділення зон
гідратоутворення шляхом
інтерпретації геолого-геофізичних
досліджень чорноморської чаши**

**2.1.1. Структурно-тектонічні
особливості будови чаши Чорного
моря та північно-західного шельфу**

У геологічній будові акваторії Чорного моря беруть участь доальпійські структурно-формаційні комплекси (архей-протерозойський, байкальський, герцинський, кімерійський) та альпійський (осадовий), який починається з відкладів нижньої крейди, а на окремих ділянках – з юрських та тріасових. Сучасна будова осадового чохла акваторії Чорного моря сформувалась шляхом накладання субширотної тектонічної зональності, яка переважала в пізньокрейдovий-неогеновий час, на складнобудований структурний план ранньокрейдovого етапу, що відображав будову поверхні фундаменту.

Локальні підняття альпійського структурного комплексу Чорного моря морфологічно являють собою брахіантіклиналі, зрідка куполоподібні складки. Зустрічаються поодинокі видовжені антиклиналі типу Голцінської, Ювілейної, Севастопольської, Олімпійської, Ударної, Обручева тощо. Підняття часто ускладнені скидами, іноді підтоламо-стратиграфічними комплексами, особливо нижньої крейди, у склепіннях, що свідчить про їх тривалий конседиментаційний розвиток. Судячи з матеріалів сейсморозвідки, більшість виявлених на акваторіях структур почала формуватись не пізніше пізньокрейдovого епохи, і їх ріст продовжувався майже до міоцену.

На початку ранньокрейдovого епохи значна частина акваторії являла собою сушу, на якій виділялись окремі депресійні зони, що збереглись з пізньої юри (Переддобрудзький прогин) з карбонатними та глинистими відкладами. У готерівський і ранньоаптський час акваторії опускались. В альбському віці опускання збільшились. Вони су-

проводжувались складко- та розривоутвореннями.

У ранньокрейдovий час утворилась низка структурних елементів субширотного, північно-східного та північно-західного напрямків (найбільший – Каркінітсько-Північнокримський). У турон-коньякський час розпочалось інтенсивне прогинання північно-західного шельфу Чорного моря. Максимальне прогинання на акваторії Чорного моря відбулось в районі Рівнинного Криму до Одеського розлому. На південь від субширотного Каркінітсько-Північнокримського прогину утворилось Каламітське підняття. На Керченському півострові розмістилась центрикліналь геосинклінального прогину.

У сантон-кампані збереглись обстановка і характер седиментації. Турон-маастрихтські відклади складають єдиний комплекс циклу карбонатного осадконагромадження.

Палеоценова й еоценова епохи характеризуються деяким загальним підняттям і формуванням позитивних структур.

В олігоцені та ранньому міоцені відбулись істотні зміни. Посилилось прогинання переважної частини території регіону і домінуючою стала субширотно зональність. Формується Індоло-Кубанський прогин.

У Прикерченському шельфі Чорного моря зустрічаються складки, у формуванні яких в олігоцен-міоцені провідна роль належить глиняному діапіризму.

Акваторії Чорного моря в альпійському тектоорогенічному плані являють собою серію субпаралельних піднять і прогинів; набір, послідовність і швидкість нагромадження формацій альпійського структурного поверху відповідають мігеосинклінальним комплексам і розділені передолігоценовою і ранньонеогеновою незбіжностями на три частини, що відповідають трьом стадіям геосинклінального розвитку. Для нижнього ярусу характерні складні плікативні дислокації, для середнього – більш прості форми, у верхньому – відзначено лише покоробленість.

У структурі осадового чохла Азово-Чорноморського регіону в межах Східноєвропейської платформи виділяються Півден-

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

ноукраїнська монокліналь, Криловський прогин, Кілійсько-Зміїна зона підняття, Чингульська сідловина і Північноазовський прогин; на Скіфській плиті – Каркінітсько-Північнокримський прогин, Центральноазовське підняття і Каламітсько-Центральнокримська зона підняття, Нижньогірська сідловина, Крайова ступінь і Індоло-Кубанський прогин. Південніше Скіфської плити виділяються мегантиклінорій Гірського Криму, Керченсько-Таманський міжпериклінальний прогин, вал Шатського та інші структурні елементи меншого порядку.

Великі структурні елементи виділені відповідно до віку завершальної головної фази складчастості, яка фіксується за максимальною деформованістю гірських порід, що складають фундамент.

Аналіз геолого-геофізичних матеріалів дає підстави вважати, що для північно-західного шельфу Чорного моря вирішальною у формуванні структурного плану, утворенні регіональних і локальних структур була альпійська тектонічна епоха.

У глобальному плані регіон входить до Альпійсько-Гімалайського складчастого пояса, який, за сучасними уявленнями, виник під час зіткнення Євразійської, Аравійської та Індокитайської літосферних плит. Геодинамічний режим Південноукраїнського регіону в альпійську тектонічну епоху зумовив переміщення та зіткнення літосферних плит, під час яких утворювалися покриви і сформувались, зокрема, гірські спори Криму та Кавказу.

Виходячи із глобальної будови Альпійсько-Гімалайського складчастого пояса і враховуючи нові геолого-геофізичні матеріали сейсмозрозвідки та глибокого буріння на північно-західному шельфі Чорного моря, виділяються два надпорядкові структурно-тектонічні елементи (рис. 2.1): південна окраїна древньої Східноєвропейської платформи (СЄП) і західна частина Мізійсько-Скіфської епіорогенної зони (Скіфської плити).

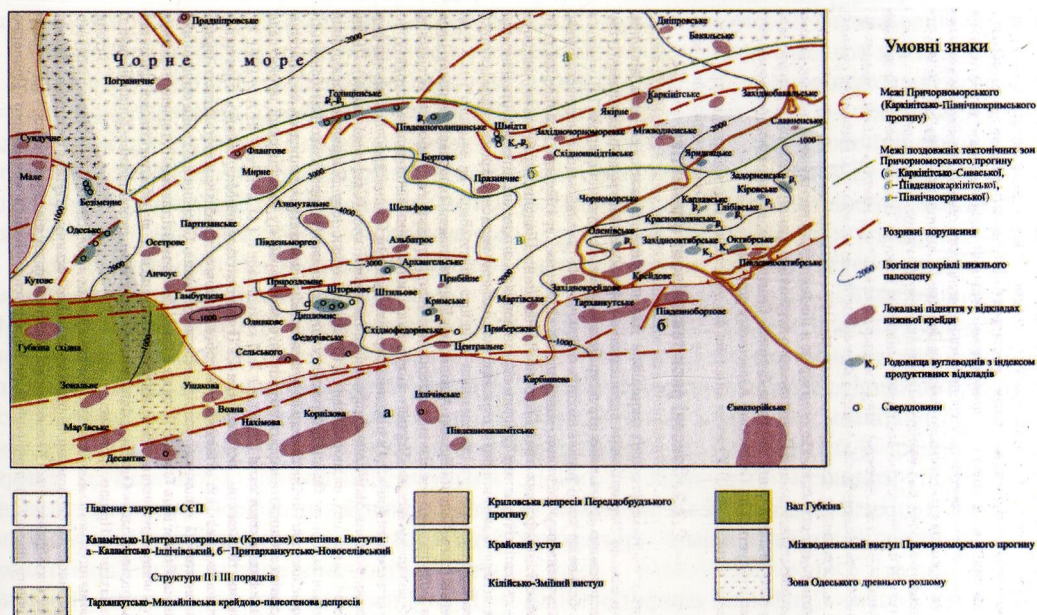


Рис. 2.1. Тектонічна карта центральної частини північно-західного шельфу Чорного моря (масштаб 1 : 500000) за С.М. Захарчуком та Б.М. Полухтовичем

Шовна зона зчленування цих надпорядкових структур, з точки зору більшості дослідників, проводиться західніше Одеського розлому по Цигансько-Чадирлунзько-Балабанівській системі дислокацій. По Одеському порушенню вона зміщується на південь до Північноголіцинського субширотного розлому і траєтується до району Каркінітської затоки, дещо північніше Бакальської коси.

Одеським тектонічним порушенням Східно-Європейська платформа розділяється на Молдавську і Причорноморську моноклінали, які різняться між собою будовою поверхні кристалічного фундаменту, повнотою та товщиною розрізу осадового чохла. Середня крутизна опускання у межах першої становить близько 10 м на 1 км. У фундаменті та нижніх горизонтах чохла широко розвинуті різноспрямовані тектонічні порушення, які об'єднуються в три системи: субмеридіональні – Одеське, Фрунзівсько-Арцизьке; субширотні – Кишинівське та північно-західні – Придністровське.

Причорноморська монокліналь обмежується Одеським і Мелітопольсько-Новоцаринським розломами та розділяється Каховським уступом по лінії с. Дельфінівка – с. Октябрське – м. Каховка – м. Мелітополь на південний схил Українського кристалічного насуву та північний борт Каркінітсько-Північнокримського (Причорноморського) рифтогенного прогину. Вона також характеризується заглибленням на південь кристалічного фундаменту. Названі тектонічні елементи ускладнені поздовжніми тектонічними зонами, переважно поперечними виступами, депресіями, напіввалами, флексурно-розривними дислокаціями та жолобами. Зрідка зустрічаються малоамплітудні локальні підняття невеликих розмірів. Серед депресій виділяються Генічеська та Херсонська з позитивними критеріями газоносності.

У Мізійсько-Скифській епіорогенній зоні, що являє собою дуже рухливу ділянку земної кори з гетерогенно-гетерохронним фундаментом, упродовж історії свого розвитку відбулися неодноразові перебудови

тектонічних планів, успадкування, накладання структур та інверсійні рухи. Це зумовило складну будову осадового чохла та неспівпадіння контурів структурних елементів за різними формаційними комплексами. Його основу складають масиви ранньобайкальської та варісційської консолідацій, а також відносно невисокометаморфізовані переважно теригенні породи середнього-верхнього триасу [44].

У складі даної тектонічної зони, в її північній частині, виділяється Причорноморсько-Азовська система прогинів, з якою на півдні межує Добрудзько-Кримська зона, ймовірно, покривно-насувних структур.

Причорноморсько-Азовська система прогинів своїм зародженням пов'язана з розвитком Одесько-Джанкойського рифту, осьова частина якого чітко маркується вулканогенно-теригенною формацією апт-альбу й окремими жерлами палеовулканів. У Західному Причорномор'ї та прилеглий акваторії у вендський час зародився Добрудзький сегмент Добрудзько-Північночорноморського рифту (за Р.Г. Гарецьким), який закрився у пермсько-ранньотриасовий час на завершальному етапі варісційського тектогенезу.

Ці рифтові зони пов'язані між собою й утворюють рифтову систему, яка простягається на схід до Кавказу. Сюди ж ми відносимо і Чорноморсько рифтову структуру. Прогини виповнені платформними відкладами різних стратиграфічних діапазонів, які залягають на різновіковому фундаменті.

На палеозойсько-кайнозойському етапі тектонічні рухи, що проявлялись у зоні Мізійсько-Скифського рухомого тектонічного пояса, не обмежувалися тільки тангенціальним стиском й зсувом, які зумовили підкидо-насувні, підкидо-зсувні й покривно-насувні дислокації. Геодинамічна історія цієї ділянки літосфери є значно складнішою. Аналіз зміни товщин і літофацій показує, що депресійна зона Каркінітсько-Північнокримського та на сході Північноазовського прогинів виникла в ранньокрейдову епоху як за рахунок вертикальних рухів занурення, так і внаслідок зусиль горизонтального розтягу та розуцілення.

Останні у пізній крейді-антропогені змінилися деформаціями регіонального стиснення й ізостації. У Західному Причорномор'ї та прилеглий акваторії ці процеси мали місце значно раніше. Рифтовий режим тут зберігався від венду до пермі-раннього тріасу.

У межах Мізійсько-Скіфської епіорогенної зони виділяються Переддобрудзький грабеноподібний палеозой-юрський (Криловська депресія) і Каркінітсько-Північно-кримський (з Тарханкутсько-Михайлівською і Серебрянською депресіями) крейдово-палеогеновий прогини.

Морське продовження Переддобрудзького прогину простягається до Одеського субмеридіонального розлому. У ньому прогнозується потужна (до 7–8 км) товща переважно вендських, палеозойських, тріасових і юрських утворень. На них з розмивом залягають породи нижньої та верхньої крейди, палеогену, неогену й антропогену порівняно невеликої товщини.

З півночі прогин обмежений Цигансько-Чадирлунзько-Балабанівською зоною розломів, по якій поверхня фундаменту різко заглиблюється до 5–6 і більше кілометрів. З південного заходу та півдня він оконтурюється Аджуд-Кагул-Георгієвським тектонічним порушенням, по якому структурно-формаційні комплекси Північної Добруджі насаунуті на південний борт прогину під час варіційського та новокімерійського етапів тектогенезу. Цим пояснюється асиметрична будова прогину. Його південно-західний борт крутіший, а північно-східний – пологіший. Асиметричність проявляється і за ступенем тектогенних деформацій порід.

Базуючись на нових геофізичних матеріалах із застосуванням принципів сейсмостратиграфії, М.Є. Герасимов відзначає посилену тектонічну активність Переддобруджя, яка призвела до формування окремих блоків насувного, підкид-насувного та зсувного характеру. Зони активних тектонічних переміщень проявились не тільки у фундаменті та відкладах палеозою, але й у тріасі та юрі. Основною причиною дислокацій у Переддобрудзькому прогині були деформації стиску зі сторони Добруджі в новокімерійсь-

ку фазу складчастості. В осадовому покриві встановлено окремі лінійно витягнуті зони, утворені ланцюжками локальних складок.

Структура прогину диференційована на низку депресій та зон піднять, із яких в акваторії прогноуються Фурманівсько-Приморська, Тузлівська і Нижньодністровська депресії та Саратсько-Балабанівська, Лиманська і Кілійсько-Зміїна зони піднять.

Південним обмеженням Каркінітсько-Північнокримського (Причорноморського) прогину є схил Каламітського підняття. За матеріалами сейсмозвідки вісь прогину співпадає з віссю Тарханкутсько-Михайлівської депресії, зміщуючись східніше Бакальської коси на північ. На сході через Чингульську сідловину в акваторії Азовського моря Причорноморський прогин межує з Північноазовським прогином.

Причорноморський прогин являє собою глибоку асиметричну депресію субширотного простягання. Його північний борт, накладений південніше широти Каховки на Причорноморську монокліналь поверхні древнього фундаменту, пологий і має вигляд похиленої на південь моноклінали, відносно слабоускладненої виступами, депресіями, структурними наносами, зрідка невеликими локальними підняттями та розривними дислокаціями. Південний борт більш крутий, з виступами, депресіями та широко розвинутими локальними складками і тектонічними розривами. Він перекидає складчастий фундамент Мізійсько-Скіфської епіорогенної зони. Складна будова пов'язується з проявами деформацій стиску внаслідок дії тектонічних напруг, спрямованих з півдня на північ. Диз'юнктивні дислокації цієї ділянки, що мають круті нахили площин зміщення у верхах розрізу та пологі на глибинах 3–5 км, інтерпретуються як насуви Ю.В. Казанцевим та Н.І. Бехер. Дослідженням насувних дислокацій у Гірському Криму займалися І.В. Попадюк, С.Є. Смірнов, В.В. Юдін та інші науковці.

Докрейдівий фундамент представлений смугою грабеноподібних структур пізньопалеозойсько-ранньомезозойського закладення. Її північна межа контролюється зо-

ною розломів, яка простягається, за матеріалами геофізичних досліджень, від Одеського порушення, південніше Тендрівської коси, через Перекопський перешийок до острова Бірючий. Безпосередньо на південь від межі СЄП у вигляді реліктових блоків на глибинах 4800 – 4900 м виділяється Голіцинсько-Борисівська зона розвитку байкалід. У південній частині прогину простежується зона розвитку потужних тріасових-середньоюрських утворень кімерійської складчастої основи. У районі м. Генічеськ, на Десантній, Одеській, Безіменній площах північно-західного шельфу розкриті середньоюрські платформенні відклади, а на Придніпровській структурі – осадові породи титонського віку.

Найглибша частина Каркінітсько-Північнокримського прогину простежується у широтному напрямку між Кіровоградсько-Миколаївським та Одеським розломами і носить назву Тарханкутсько-Михайлівської улоговини. Вона, очевидно, характеризується складною блоковою будовою.

Осадові крейдово-палеогенові відклади у прогині ускладнені локальними, як правило, асиметричними складками та системою поперечних і діагональних до простягання структур розривних порушень. Підняття групуються в зони антиклінальних складок: Гамбурцевсько-Архангельську, Сельсько-Кримську, Крейдово-Октябрську, Красноярсько-Карлавську, Міжводненсько-Бакальську та ін. Найбільшими за розмірами є локальні структури Сельського і Гамбурцева. До менших відносяться Прибійна, Штилева, Штормова, Донузлавська, Новоіванівська, Родниківська та ін. Більшість з них високоамплітудні й порушені розломами. Амплітуда складок сягає 200 – 700 м, їх розміри змінюються від $3,5 \times 1,5$ до 4×12 км. Антиклінальні зони розділяються між собою синкліналями типу Джарилгацької.

На крайньому сході північного борту виділяється Чаплінсько-Балашівський поперечний виступ. У межах Чингульської сідловини поверхня фундаменту відносно

трохи піднята до глибин 800 – 1500 м. Західна межа її різка, а східна – менш чітка. Будова сідловини ускладнена розривними порушеннями та природними локальними складками.

У Каркінітсько-Північнокримському прогині простежуються чотири поздовжні тектонічні зони: Північнопричорноморська і Каркінітсько-Сиваська на СЄП та Північнокримська і Південнокаркінітська на Скіфській плиті. У двох останніх відмічається диференційований контрастний структурний план і переважно великі товщини нижньої крейди. Тут розвинуті більш дрібні виступи і депресії, локальні підняття, високоамплітудні розривні порушення, палеовулкани. Для нижньокрейдової вулканогенно-теригенної товщі характерні аномально високі пластові тиски та температури, вертикальна міграція флюїдів.

У південно-західній частині Каркінітсько-Північнокримського прогину виділяється найбільша за розмірами, високоперспективна з точки зору нафтогазоносності Тарханкутсько-Михайлівська депресія, яка простягається із заходу на схід на 200 км при ширині до 100 км. Вона відділяється на сході Міжводненським виступом від Сербрянської депресії. Підосва нижньокрейдових відкладів тут занурюється до 8 – 9 км, а палеогенових – до 3 – 4 км.

На південному заході північно-західного шельфу Чорного моря розташований Крайовий уступ, що межує на півночі з валом Губкіна, на сході з Каламітським підняттям, від якого відділяється Одеським розломом (рис. 2.2). На півдні обмежується Північноєвксинським регіональним тектонічним порушенням. Уступ вважається акваторіальним продовженням Бабадазької крейдової западини Добруджі. Її південний занурений борт перекритий неогеновими відкладами Нижньодунайського прогину.

У діапазоні залягання підосви осадового чохла (3 – 4 км) відмічається терасоподібна зона, на південь від якої фундамент занурюється до 5800 м біля Північноєвксинського тектонічного порушення.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

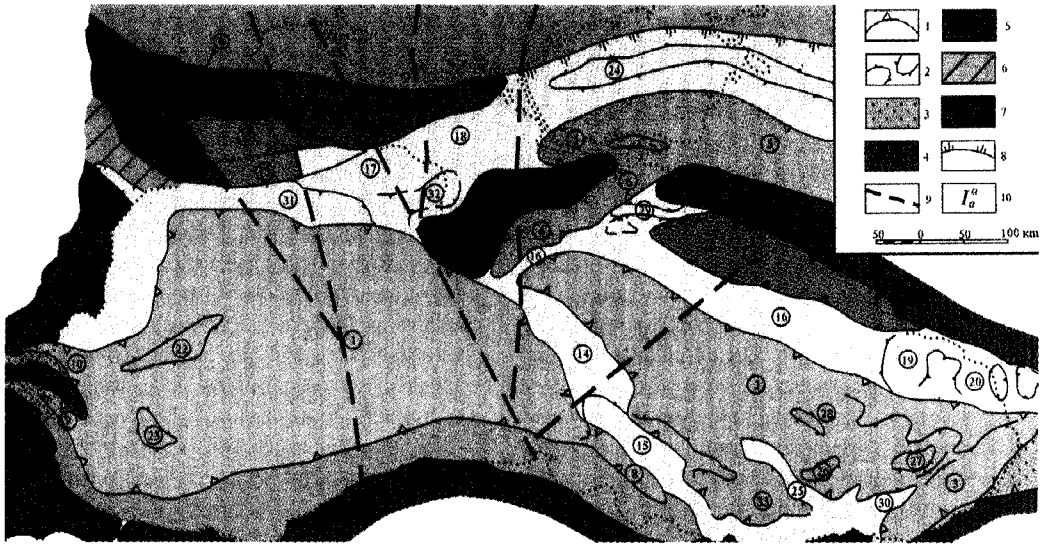


Рис. 2.2. Основні тектонічні елементи Чорноморської западини за Д.О. Туголесовим; контури: 1 – основних прогинів і улоговин; 2 – валів і піднять; 3 – палеоценові прогини Аджаро-Триалетії та Балкани; 4 – мезозойські та домезозойські товщі альпійських складчастих споруд; 5 – палеозойсько-мезозойський осадовий чохол західного сегменту Мізійсько-Скіфського тектонічного пояса; 6 – складчасті палеозой і триас Північної Добруджі; 7 – рифейський горст Центральної Добруджі; 8 – південний контур Східноєвропейської платформи; 9 – основні тектонічні порушення; 10 – лінії геолого-геофізичних розрізів; цифри в кружках: улоговини: 1 – Західночорноморська; 2 – Східночорноморська; прогини: 3 – Гурийський; 4 – Сорокіна; 5 – Індоло-Кубанський; 6 – Південнокерченський; 7 – Туапсинський; 8 – Синопський; 9 – Бургаський; 10 – Нижньокамчийський; 11 – Каркінітсько-Північнокримський; 12 – Криловський; вали: 13 – Губкіна; 14 – Андрусова; 15 – Архангельського; 16 – Шатського; підняття: 17 – Каламітське; 18 – Центральнокримське; 19 – Гудаутське; 20 – Очамчирське; 21 – Кілійсько-Зміїне; 22 – Поликова; 23 – Дружби; 24 – Середньозазовське; 25 – Муратова; 26 – Чіхачова; 27 – Джанелідзе; 28 – Страхова; 29 – Бар'єри; 30 – Трабзонський виступ; 31 – Крайовий уступ; западини: 32 – Альмінська; 33 – Гіресунська

Поверхня палеозойсько-юрських утворень у межах Крайового уступу відносно рівномірно занурюється у напрямку континентального схилу Чорноморської западини від 1 до 3–4 км. На півдні терасоподібної зони простежується субширотна Олімпійсько-Комсомольська зона антиклінальних складок, яка містить локальні підняття Мушкетова, Олімпійське, Комсомольське та Крайове.

Дискусійним є уявлення про структурну однорідність Крайового уступу. Ми простежуємо в його межах східну центрикліналь Бабадазької крейдової западини та західну – прогину Дворянина. За дослідженнями С.М. Єсиповича, східним замиканням першої слугує валоподібне субмеридіональне підняття, яке простежується у районі локальної структури Крайової.

Низи осадового чохла (верхньокрейдів та палеогенові відклади) характеризуються скороченими потужностями і меншою повнотою розрізу. На деяких ділянках відсутні палеоценові відклади (Десантна площа). Це пояснюється тим, що тут, як і в районі Лебади і Каламітсько-Іллічівського виступу, відчутно проявився передолігоценний розмив, який місцями призвів до розмиву також певної частини верхньокрейдівих відкладів.

Товщина порід неогенового віку збільшується з півночі на південь від 1400 до 2000 м. У них, за матеріалами сейморозвідки, простежуються лінзовидні тіла, які, згодом, збудовані утвореннями акумулятивного генезису. Вони зносились палео-Дунаєм, дельта якого контролювалась Бабадазькою западиною. У межах впливу дельти палео-Дунаю знаходиться і Крайовий уступ.

На південь від системи прогинів Мізійсько-Скіфської епіорогенної зони розташована Добрудзько-Кримська зона трохи піднятого залягання гетерогенно-гетерохронної складчастої основи. Вона чітко простежується в структурі осадового покриву і представлена у межах північно-західного шельфу Чорного моря Кілійсько-Зміїним та Каламітським підняттям і валом Губкіна.

Вал Губкіна на південному заході по Георгійовському розлому з'єднується з Північною Добруджею. На сході він занурюється біля Одеського субмеридіонального розлому. На півночі вал обмежується зоною Сулинсько-Тарханкутського розлому, по якому опущене Кілійсько-Зміїне підняття. Між ними, за матеріалами гравірозвідки (за В.І. Самсоновим), виділяється Східносулинський грабен, який вивпнений палеозойськими, юрськими, палеоценово-еоценовими відкладами.

Східна перикліналь Кілійсько-Зміїного блоку по Одеському порушенню контактує з Тарханкутсько-Михайлівською депресією, оконтурюючись зоною флексурно-розривних дислокацій.

Придунайське (Кілійсько-Зміїне) підняття (алохтон) обмежене з півночі та півдня крупними Болградсько-Сасикським і Сулинсько-Тарханкутським розломами. Перший намічається за матеріалами сейсморозвідки (частково відповідає Болградсько-Фурмановському розлому за даними М.Є. Герасимова [45]). Болградсько-Сасикське порушення підсікається параметричною свердловиною Болградська-1, яка розкрила під юрськими відкладами зону інтенсивного дроблення, представлену мілонітизованою тектонічною брекчією. Бурінням підняття вивчене слабо. Нечисельні матеріали сейсморозвідки дають підставу прогнозувати, що воно складається з системи широтно орієнтованих насувів-лусок із насунанням порід з півдня на північ.

Каламітсько-Іллічівський виступ розташований південніше Каркінітсько-Північнокримського прогину, кулісоподібно до валу Губкіна. Разом з Притарханкутсько-Новоселівським виступом вони утворюють

Каламітсько-Центральнокримське протяжне субширотне підняття (мегапідняття).

Каламітське підняття виділяється в акваторії Чорного моря на південний захід від Притарханкутсько-Новоселівського. В його склепінній частині крейдова поверхня занурена приблизно на 710 м (свердловина Євпаторійська-1). На відміну від Новоселівського підняття, товщини нижньої крейди тут різко скорочені. Вона представлена тільки породами альбського ярусу, які трансгресивно залягають на тріасових, розкритих на акваторії та прилеглому суходолі у межах Євпаторійських площ.

Будова Каламітського підняття, порівняно з Новоселівським, більш проста. Склепіння ускладнене Євпаторійською брахіантиклінальною – структурою облямування виступу верхньотріасових вапняків. Її розміри 22×10 км, амплітуда біля 100 м.

Іллічівське підняття, розташоване на захід від Каламітського, являє собою периклінальне закінчення Каламітсько-Центральнокримського обширного підняття. У його межах виділяються великі брахіантиклінали: Іллічівська, Карбишева-Корнілова та Нахімова. Найбільша з них – Іллічівська має розміри 33×10 км і амплітуду 600 м. В її склепінні нижньокрейдові відклади, очевидно, відсутні, а верхньокрейдові різко скорочені. Подібними й однотипними за будовою є і складки Карбишева-Корнілова та Нахімова. Тільки вони не виражені у верхній частині осадової товщі та відносяться до похованих.

У складі Каламітсько-Центральнокримського мегапідняття на південь від Тарханкутського півострова простежується, за матеріалами сейсморозвідки і буріння Південнобортової параметричної свердловини, Північнокаламійська антиклінальна зона (за даними Захарчука, Полухтовича, Луцьківа). Вона являє собою західне занурення Притарханкутсько-Новоселівського виступу, обмежується з півночі Донузлавською синклінальною, а з півдня – Південнодонузлавською структурною затокою. У її межах закарстовані локальні складки Тарханкутська, Скат, Сарган, Ювілейна та ін.

Структури району тісно пов'язані на суходолі з Криловсько-Тарасівською антиклінальною зоною Новоселівського підняття. Глибини залягання поверхні пізньопалеозойського фундаменту у зоні становлять 1 – 2 км, позначки верхньої крейди – мінус 300 – 800 м. Товщини порід нижньої крейди змінюються від 200 до 700 м, верхньої – від 350 до 700 м. Товщини палеогенових утворень на найбільш піднятій Тарханкутській складці зменшуються до 50 м.

У південно-східній частині північно-західного шельфу виділяється неглибока Альмінська депресія, формування якої зумовлене розвитком альпійської структури Гірського Криму. Вона характеризується невеликими товщинами (до 1500 – 2000 м) крейдових, палеогенових і неогенових відкладів. На південному заході депресія розкривається в Західночорноморську улоговину, очевидно, через прогин Дворянина. Ця платформена депресія роз'єднує Центральнокримську зону підняття від західної окраїни Гірського Криму. Як компенсаційна від'ємна структура вона сформувалась у палеогеновий час.

2.1.2. Основні риси будови структурно-тектонічних елементів Прикерченського шельфу Чорного моря

Проблемі тектоніки Прикерченського і Притаманського шельфів Чорного моря та прилеглих південних частин Керченського і Таманського півостровів присвячено багато праць у зв'язку з перспективами пошуків родовищ нафти та газу [46]. Накопичений до кінця 70-х років минулого століття геолого-геофізичний матеріал дозволив виявити геологічну будову Прикерченського шельфу Чорного моря та прилеглої суходолу [47]. У той час структури цього району розглядалися як складові південного крила східного занурення Кримського мегантиклінорію. Вони разом зі складками півдня Таманського півострова та прилеглої Керченсько-Таманського шельфу входили

до складу Керченсько-Таманського міжпериклінального поперечного прогину [48].

Формування прогину й особливостей його геологічної будови тісно пов'язане з альпійським орогенезом Гірського Криму і Великого Кавказу [49].

Керченсько-Таманський прогин простежується у північно-східному напрямку на 90 – 100 км при ширині 30 – 50 км від Карангатовської сідловини, що відділяє його від западини Сорокіна, до антиклінальних піротних зон південного борту Індоло-Кубанського прогину. На північному заході прогин межує по Правдинському розлому зі східним зануренням Гірського Криму – Федосійським виступом і складчастими структурами Південно-Західної рівнини Керченського півострова. З південного сходу він обмежується Анапським виступом і Бар'єрною антиклінальною зоною (західне занурення Північно-Західного Кавказу) [50].

За матеріалами сейсмозвідки, у будові міжпериклінального прогину беруть участь, крім майкопських і неогенових, також крейдово-еоценові утворення. У вивченій акваторіальній ділянці глибини залягання подошви верхньої крейди змінюються від 3 – 4 до 5 – 7 км.

У районі Бар'єрних структур виділяються відклади нижньої крейди товщиною близько 1,5 км, з покрівлею яких пов'язується сейсмічний горизонт IV.

У структурному плані вони утворюють вузьку горст-брахіантиклінальну складку розміром 36 × 5 км і висотою понад 2000 м. На півночі Бар'єрної зони вона обмежена високоамплітудним (300 – 1200 м) розривним порушенням, що значно змінює свою висоту на межі літолого-стратиграфічних комплексів. На трохи піднятому блоці, на глибинах 2,2 – 4,4 км за горизонтом III, підтверджується наявність складок Кавказької та Південносоколової у верхньокрейдівій частині розрізу. Відклади палеоцену-міоцену в склепінні Кавказької складки відсутні. Майкопські відклади виявлені на північному крилі цієї структури у межах Північнокавказького структурного носу.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

З півночі структури Бар'єрної зони обмежені згаданим вище розривним порушенням, що затухає уверх за розрізом, і Південнопіонерською синклінальною смугою, в якій товщини палеоцен-еоценового комплексу змінюються від 0 до 600 м, а сейсмічні відбиття *IV* від низів крейди відстежуються на глибинах 5,0 – 7,8 км [51].

2.1.3. Тектоніка домайкопського комплексу порід

За матеріалами гравіметрії, що висвітлюють глибинну будову району, між мегантикліноріями Гірського Криму та Великого

Кавказу знаходиться Прикерченська зона серединного масиву, головним структурним елементом якого є Пантикапсійське блокове підняття (рис. 2.3). Наявність глибинного Прикерченського виступу, що розділяє у межах Керченсько-Таманського мілководдя структури Криму і Кавказу, обґрунтовувалася ще у 60 – 70-х роках минулого століття В.В. Белоусовим, Я.П. Маловіцьким, В.В. Бобильовим та іншими вченими [52]. В.В. Белоусов у 1960 році розглядав зону Керчі-Тамані як складову частину епігерцинської платформи [53].

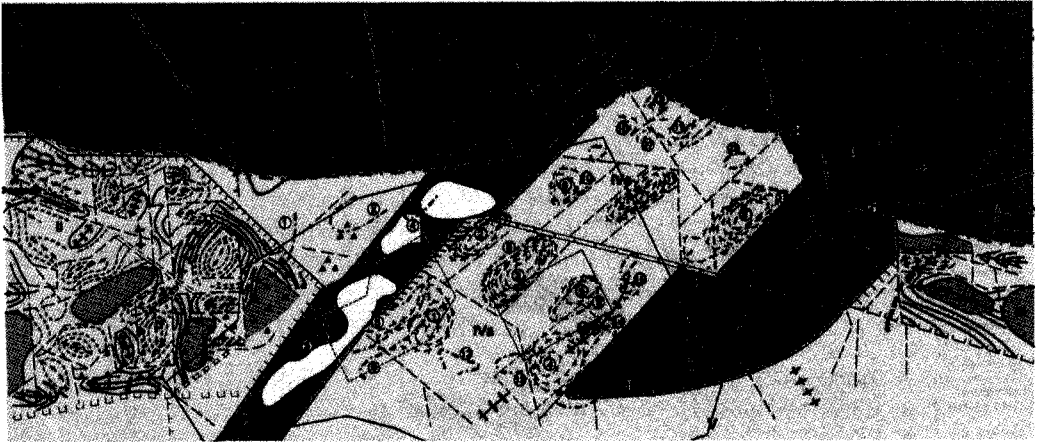


Рис. 2.3. Тектонічна карта Керченсько-Таманського шельфу за В.Й. Самсоновим

З позицій тектоніки літосферних плит район досліджень належить до релікта древньої континентальної окраїни пасивного типу [54]. М.Є. Герасимов, Г.К. Бондарчук відносять його до Прикримсько-Кавказької зони складок Чорноморської мегазападини.

За результатами сейсмозвідки акваторіальне продовження Гірського Криму і Північно-Західного Кавказу представлено відповідно Феодосійським і Анапським виступами. Ознак безпосереднього стикування цих мегаструктур, зокрема похованого синклінального трюгу, не виявлено.

За М.В. Ночвасем, Г.Г. Марковою та іншими дослідниками, згадані виступи відно-

сяться до активної континентальної окраїни, а пасивна її ділянка охоплює порівняно широкий шельф Керченсько-Таманської області. На краю цього шельфу, на південний захід від Анапського виступу, ще з 70-х років минулого століття сейсмозвідкою виділяються бар'єрні підняття (Бар'єрна зона) [55].

У межах Прикерченського шельфу Чорного моря в палеоценово-еоценових і, очевидно, крейдових утвореннях ймовірно простежуються західні центриклінальні зони кавказьких палеоструктур, сучасний структурний план яких характеризується розвитком складних складчасто-насувних

дислокацій [56]. Отримані останніми роками матеріали геофізичних досліджень і глибокого буріння на структурі Субботіна дозволяють вважати їх існування доведеним, не дивлячись на те, що достовірно вони встановлені тільки в одній свердловині №403 на структурі Субботіна [57]. Так, у ній на глибині 3890 м проводиться підкидо-насув на підставі чіткого повторення розрізу глинистої складової нижнього еоцену в інтервалі 3890 – 4038 м за даними керн та електрометрії. Повторений розріз складений флішодним чергуванням аргілітів з рідкими проверстками мергелів та алевролітів.

На глибині 4162 м виділяється другий підкидо-насув за повторенням розрізу еоцену, який менш впевнено фіксується за електрокаротажем й умовно за повтореннями решток форамініфер. Побічними показниками наявності тектонічних порушень можуть слугувати геологічні ускладнення у процесі буріння (осипання стінок, поглинання), які відмічалися в обох випадках, а також знахідки ядер перевідкладених перем'яжених форм форамініфер крейдового і датського віку та перекристалізованих, поганої збереженості, з дуже сильним забрудненням теригенним матеріалом видів нанопланктону.

Розкритий свердловиною вперше розріз осадового покриву акваторії Прикерченського шельфу Чорного моря нижче глибини 2875 м істотно відрізняється від прогнозованого на підставі матеріалів сейсмозвідки методом спільної глибинної точки (МСГТ). Значно збільшена товщина верхньо-, середньо- та нижньо-еоценових відкладів. Вони не зіставляються з розрізами найближчих свердловин, пробурених на прилеглий суші Керченського півострова. Еоценові утворення характеризуються близьким літологічним складом і потужностями з еоценом, розкритим свердловиною №190 на Ключовій площі Західнокубанського прогину (Росія).

Наведені дані, а також регіональне розташування Прикерченського шельфу Чорного моря в області Кримсько-Кавказьких альпід, які формувались в умовах значних

тангенціальних напруг, дозволяють вважати, що вказані випадки не поодинокі, а виражають, на думку Б.М. Полухтовича, загальнонасувну тектоніку комплексу крейдово-еоценових утворень.

Виходячи з цього очевидно, що основними елементами тектонічного районування Прикерченського шельфу та прилеглої суходолу по домайкопському комплексу порід будуть субшироко орієнтовані зони, у межах яких відклади крейди та палеоцену-еоцену характеризуються близьким формаційним складом, повнотою розрізу та товщиною [56]. На підставі матеріалів сейсмозвідки МСГТ та буріння (переважно на суходолі Керченського півострова) з південного сходу на північний захід виділяються наступні тектонічні зони: Бар'єрна, Південнобортова, Приосьова, Північнобортова, Кореньківська, Краснопольська, Гончаровська, Фонтанівська, Владиславівсько-Восходівська та Каменська (рис. 2.4).

У Південнобортовій зоні на площі Субботіна розкритий трьома свердловинами еоценовий комплекс із зафіксованим розвитком підкидо-насувів. Кореньківська пластина вивчена тільки по олігоцену-пліоценових відкладах і характеризується розвитком чітко виражених лінійних структур північно-східного простягання, очевидно, певною мірою успадкованих від більш древніх крейдово-еоценових утворень.

Всі зони характеризуються, згодом, дуже складною внутрішньою будовою. Серед них Краснопольська і Південнобортова мають, ймовірно, найбільш повні та потужні розрізи верхньої крейди і палеоцену-еоцену, що встановлено у параметричній свердловині №1 на Мар'ївській та №7, 9 на Краснопольській площах.

Фонтанівська зона вирізняється відносно скороченим розрізом верхньокрейдівих утворень, потужним комплексом глинисто-карбонатного (мергельного) палеоцену. По нижньокрейдівих і верхньоюрських утвореннях вона відповідає приосьовій смузі східного продовження Східнокримського прогину на заході та північній флішеві смузі Кавказу – на сході.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

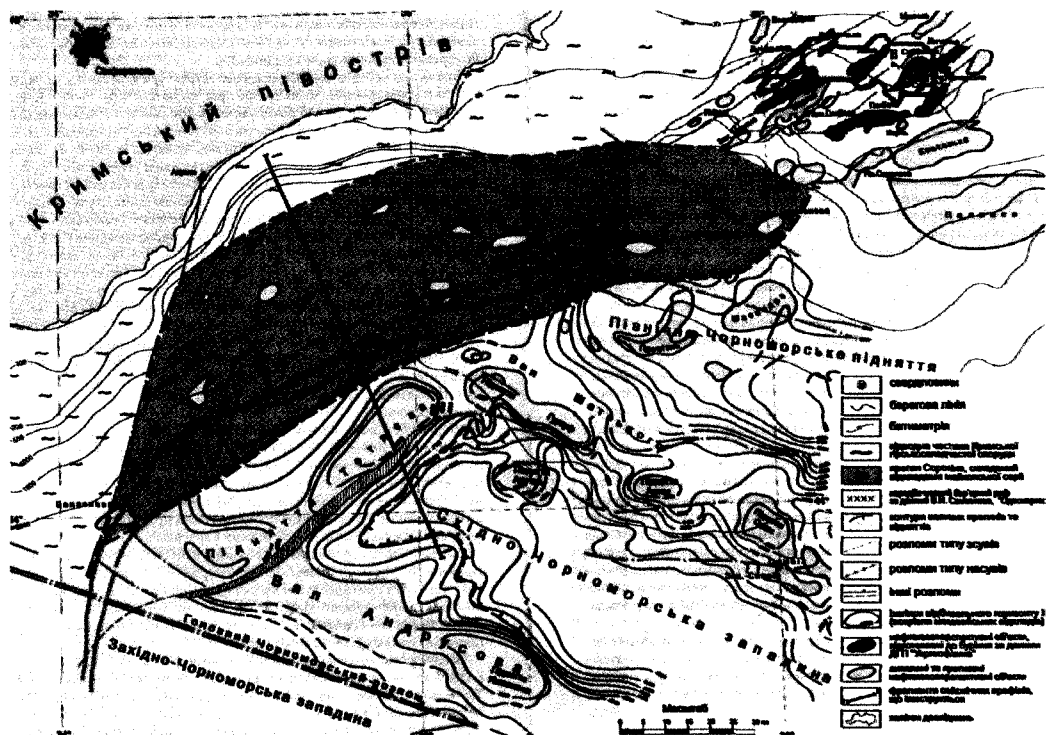


Рис. 2.4. Структурно-тектонічна схема Прикримської та Керченської частин акваторії Чорного моря та полігон СТАГД

Для Владиславівсько-Восходівської пластини характерні скорочені, відносно малопотужні розрізи верхньокрейдових і палеоцен-еоценових утворень. По палеоцено-еоценовому комплексу вирисовуються дві підзони. Південна – Горностаївська характеризується наляганням цих порід на розмиту поверхню верхньо- і нижньокрейдових відкладів. Вона насунута на північну Нижньомиколаївську підзону, у розрізі якої верхньокрейдові та палеоцено-еоценові утворення вирізняються більшою повнотою та товщиною.

Владиславівсько-Восходівська зона по верхньокрейдівським утворенням відповідає північному бортовому уступу Східнокримського прогину, до якого приурочена смуга розвитку рифогенного комплексу титонуберіасу. Її структурно-формаційним аналогом є Фіштинсько-Шахдазький бар'єрний риф Великого Кавказу.

Для західної частини Камінської зони характерний редукований розріз верхньокрейдівських, крейдових і палеоцен-еоценових утворень, а для східної – субфлішеві седиментації у ранньому палеоцені, що пояснюється впливом Афіпського палеоцено-еоценового прогину.

Гончаровська пластина вирізняється високим гісометричним положенням верхньокрейдівських рифогенних утворень і може трактуватися як фрагмент Владиславівсько-Восходівської зони, який утворився на кінцевій стадії формування орогену Гірського Криму.

Виходячи із матеріалів по відносно добре вивченій суші Керченського півострова, на Прикерченському шельфі Чорного моря виділені зони також будуть відрізнятися повнотою і товщиною розрізу та літолого-фаціальним складом порід верхньокрейдівського палеоцено-еоценового віку.

Найбільша повнота верхньокрейдових і палеоценово-еоценових відкладів прогнозується в Субботінському покриві; на північ і південь від нього повнота і товщина їх зменшуються. Найбільш редукований розріз верхньої крейди-еоцену, ймовірно, у межах Морянської та Кавказької пластин. Південніше останньої на структурі Палласа, за результатами виконаних російськими дослідниками новітніх сейсморозвідувальних досліджень [49], передбачаються скорочені товщини крейдових-еоценових відкладів, які перекриваються більш ніж двокілометровою товщиною глинистих утворень майкопської серії, що моноклінально занурюється на південь в сторону Чорноморської глибоководної западини. Крейдові відклади залягають на верхньокюрських, які в склепінні підняття Палласа, можливо, представлені крупною рифогенною спорудою.

Межі виділених на Прикерченському шельфі Чорного моря тектонічних зон мають, на думку Б.М. Полухтовича, насувний характер з різною за їх простяганням амплітудою горизонтальних переміщень у північному напрямку. Однак, слід відзначити, що трасування меж і розшифровка внутрішньої будови зон дуже умовні, що зумовлено відсутністю глибоких свердловин. У зв'язку з цим, за найбільш ймовірні межі виділених елементів беруться розривні порушення, які закартовані сейсморозвідкою МСГТ у товщі верхньокрейдових-еоценових утворень [56].

На підставі попереднього аналізу прогнозованих формаційних комплексів верхньокрейдових-еоценових утворень, їх товщин, повноти розрізу, а також структурних взаємовідношень, проведеного переважно за даними сейсморозвідки, можна виділити умовно дві фази формування структури Прикерченського шельфу – ларамійську і штирійську. Перша з них мала місце на межі пізньої крейди-раннього палеоцену. У цей час закрився південний верхньокрейдовий прогин і утворились на прилеглій суші два покриви – Горностаївський та Краснопольський. Про це свідчить залягання верхнього палеоцену на нижньокрейдових відк-

ладів у свердловинах Олексіївській-3, Горностаївській-1, Краснопольській-14, а також скорочені розрізи верхньокрейдових утворень на Мошкарівській і Північновладиславівській площах. Результатом рухів цієї фази було відокремлення субфлішового палеоценового прогину на північ від Горностаївської зони, який можна вважати західною центрикліналю Афіпського прогину Кавказу, де ці рухи проявились більш масштабно. Подібні умови залягання крейдових-еоценових відкладів у межах Прикерченського шельфу прогноуються на Кавказькій пластині. Рухи штирійської фази сприяли активізації горизонтальних порухів, які призвели до насунання структур виділених тектонічних зон.

2.1.4. Структурно-тектонічні елементи олігоценно-пліоценових відкладів

Виконаний Б.М. Полухтовичем та С.М. Захарчуком комплексний аналіз геолого-геофізичних матеріалів, з урахуванням даних проходки Кореньківської параметричної свердловини, дозволив виділити у межах південно-східної частини Керченського півострова та Прикерченського шельфу Чорного моря південне відгалуження складної депресійної області, яка формувалась перед фронтом і на перикліналях орогенів Північно-Західного Кавказу та Гірського Криму в олігоценно-пліоценовий час. За традицією за нею залишається назва Індоло-Кубанський прогин [58].

Середньоміоценові здимання на східному зануренні Гірського Криму зумовили розчленування західної центрикліналиї єдиного в олігоцені Індоло-Кубанського прогину на два розгалуження: північне – Індольське та південне – Південнокерченське [56]. Останнє в сучасному тектонічному плані займає східну частину Прикерченського шельфу Чорного моря, обмежуючись із заходу Правдинським розломом, і західною межею Опусксько-Приозерною зоною складок. На південному сході прогин обмежується системою анапських розломів північніше зони бар'єрних антикліналей

(західне занурення орогену Великого Кавказу). З 70-х років XX ст. південне відгалуження відоме як Керченсько-Таманський міжпериклінальний прогин [59]. Він представляє обширну від'ємну структуру, вивчену олігоцен-пліоценовими відкладами товщиною близько 3 км, зібраних в серію антиклінальних складок, здебільшого північно-східного простягання.

Загалом Південнокерченський прогин має північно-східне простягання, протяжність біля 100 км при ширині 30–50 км. Розділ єдиного обширного Індоло-Кубанського майкопського прогину на два відгалуження зумовив деякі специфічні риси структурних планів обох прогинів при спільності формаційного складу вивплюючих їх утворень.

Олігоценово-неогенові відклади Південнокерченського прогину дислоковані в серію антиклінальних складок, пов'язаних, зокрема, з тектонічними порушеннями типу підкидо-насувів, які правокулісно групуються в зони. Декілька зон структур продовжуються на суходолі Керченського та Таманського півостровів. У межах першого до них відносяться Олуксько-Заозерна і Яковенківсько-Кореньківська антиклінальні зони, розділені Завітненською мульдою [60].

У більш древніх відкладах, за матеріалами сейсмозрозвідки МСГТ, основні локальні підняття й тектонічні зони чітко простежуються, але їх структурні плани відрізняються від майкопських більшим ступенем дислокованості. Вони значно сильніше ускладнені підкидами, скидами та, ймовірно, підкидо-насувами.

Формування локальних піднять в олігоценово-пліоценовому комплексі Південнокерченського прогину пов'язується здебільшого з «кавказьким полем тектонічних напруг» [59, 61].

2.1.5. Дослідження нафтогазоносності шельфу Чорного моря

Україна тривалий час займала передові позиції в розробці покладів енергоресурсів

на шельфі Чорного моря. Але поступово сусідні країни Чорноморського регіону (рис. 2.5) почали випереджувати Україну за темпами його розробки. Румунія, Туреччина, Болгарія предметно зосередились на проєктах розробки шельфових родовищ у своїх національних секторах.

У 1960 роках після відкриття газових родовищ у Рівнинному Криму та Присивашші увагу дослідників привернули перспективи нафтогазоносності надр акваторій Чорного та Азовського морів. Їх основні перспективи пов'язувались з палеоценовими і майкопськими відкладами.

Починаючи з 1960-х років, було розпочато систематичне вивчення акваторій українського сектора Чорного і Азовського морів сейсмозрозвідкою, яке виконувалось організаціями різного галузевого підпорядкування. У проведенні сейсмозрозвідувальних робіт виділяють кілька етапів. З 1960 до 1972 року на основі результатів сейсмічних досліджень методом відбитих хвиль (МВХ) вивчалася будова осадового чохла до глибин 2–2,5 км. З 1973 до 1983 року вдалось вивчити осадовий розріз до глибин 4–5 км. З 1984 року глибина запису досягла 8 км, що дозволило лише частково прослідкувати вивбівні горизонти від порід фундаменту.

Роботи регіональної стадії на сучасному технологічному рівні в акваторії Чорного моря були виконані силами фірми «Вестерн Джеофізікал» (м. Х'юстон), яка у 1994 році відпрацювала понад 17000 погонних кілометрів регіональних профілів.

Щодо морського глибокого пошуково-розвідувального буріння, то на акваторії Чорного моря воно розпочалось у вересні 1971 року, коли трест «Кримнафтогазрозвідка» заклав першу свердловину на Голіцинській структурі. У лютому 1975 року зі свердловини 7-Голіцинська було отримано перший промисловий приплив газу на північно-західному шельфі.

За увесь період освоєння ресурсів морських акваторій України до 2011 року відкрито 15 родовищ вуглеводнів, у тому числі 11 газових, 3 газоконденсатних та 1 нафтове.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

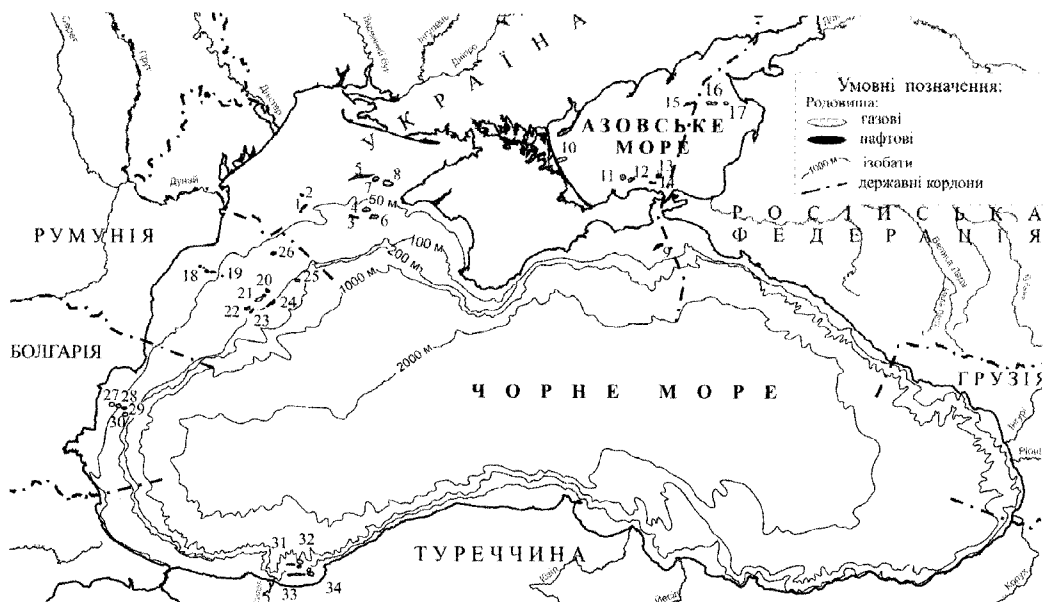


Рис. 2.5. Схема розташування основних нафтових і газових родовищ Чорного та Азовського морів: Український сектор: 1 – Одеське; 2 – Безіменне; 3 – Штормове; 4 – Архангельське; 5 – Голіцинське; 6 – Кримське; 7 – Південноголіцинське; 8 – Шмідта; 9 – Субботіна; 10 – Стрілкове; 11 – Північноказантиське; 12 – Східноказантиське; 13 – Північнокерченське; 14 – Північнобулганакське; 15 – Морське; Російський сектор: 16 – Бейсугське; 17 – Східнобейсугське; Румунський сектор: 18 – Лебада; 19 – Пескарус; 20 – Клара; 21 – Дойна; 22 – Анна; 23 – Єсна; 24 – Іоанна; 25 – Кобальчеську; 26 – Олімпійське; Болгарський сектор: 27 – Галата; 28 – Каварна; 29 – Східна Каварна; 30 – Каліакра; Турецький сектор: 31 – Акаока; 32 – Гулюк; 33 – Аязлі; 34 – Аккая

Сумарні запаси всіх родовищ сьогодні становлять: природного газу – 58,56 млрд м³, газового конденсату – 1231 тис. т, нафти – 2530 тис. т. За результатами буріння і випробування пошукових свердловин на північно-західному шельфі Чорного моря встановлена промислова газоносність відкладів неогену, майкопу, еоцену, палеоцену, верхньої крейди та перспективність порід нижньої крейди.

На румунському шельфі Чорного моря перша глибока свердловина (1-Овідіу) була закладена в 1976 році. Перше нафтове родовище – Східна Лебада – було відкрито в 1979 році, після чого виявлено ще 2 нафтові родовища – Західна Лебада та Сіное. Нафтові поклади усіх трьох родовищ пов'язані з нижньокрейдовими пісковиками. Сумарні початкові видобувні запаси нафти румунських родовищ складають, за приблизними оцінками, до 20 млн т. Розробка альбських

відкладів родовища Східна Лебада розпочалась у 1987 році і до 2004 року вже було видобуто понад 60% його видобувних запасів. У 1993 році розпочато розробку родовища Західна Лебада. Початковий дебіт свердловини досягав 150 т/добу.

Протягом 1981 – 2003 років вдалось пробурити на шельфі 70 свердловин. У результаті було відкрито шість нафтових і газових родовищ – Лотус, Портіта, Пескарус, Сіное, Дойна і Кобальчеську.

До літолого-стратиграфічних комплексів, в яких встановлена промислова нафтогазоносність, у межах українського шельфу Чорного моря належать: верхньокрейдовий, палеоцен-еоценовий, олігоцен-нижньоміоценовий (майкопський), неогеновий та перспективний нижньокрейдовий комплекси.

В основу нафтогазогеологічного районування покладено структурно-тектонічні елементи осадового чохла, розташування за

площею і розрізом родовищ вуглеводнів та фактори, які зумовили нафтогазоносність. Виходячи з цього принципу, у межах Причорноморсько-Кримської нафтогазоносною провінції виділено нафтогазоносні області, нафтогазоносні райони та зони нафтогазо-накопичення, що охоплюють акваторіальну частину Чорного та Азовського морів.

До складу Причорноморсько-Кримської нафтогазоносною провінції входить нафтогазоносна область Переддобрудзького прогину, яка містить два структурно-тектонічних елементи – Криловський прогин та Кілійсько-Зміїне підняття на акваторії шельфу й Переддобрудзький прогин на прилеглий суші у межах межиріччя Прут-Дністер. Переддобрудзька нафтогазоносна область охоплює два нафтогазоносних райони: Алуатсько-Тузловський і Нижньопрутсько-Кілійський.

У межах акваторії північно-західного шельфу до складу провінції входить Північночорноморсько-Кримська та частково Переддобрудзька нафтогазоносна області. У складі першої за геоструктурними ознаками та зонами нафтогазо-накопичення виділені нафтогазоносні райони: Каламітський та Каркінітський. Кожний з них ділиться на зони нафтогазо-накопичення, що об'єднують низку суміжних і схожих за геологічною будовою, тобто генетично пов'язаних між собою пасток структурного, літолого-стратиграфічного або рифогенного типів.

За ступенем розвіданості Переддобрудзька нафтогазоносна область знаходиться на початковій стадії. Основні перспективи її пов'язуються з комплексами палеозою-мезозою, але ступінь геофізичної вивченості та надійності картування їх слабка. На північному борту Криловського прогину по Дністровському розлому відбувається виклинювання відкладів силуру, девону і пермо-тріасу, а на східній перикліналі Кілійсько-Зміїного підняття – крейдових і палеоценових відкладів, що є сприятливим для формування літолого-стратиграфічних пасток. Але можна передбачити, що основні скупчення вуглеводнів у Переддобрудзькій області можуть бути приурочені, переважно, до локальних піднять, пасток тектонічно

екранованого типу і, можливо, рифогенних утворень. Останні особливо впевнено у вигляді низки великих лінзоподібних тіл виділяються у південній частині Криловського прогину.

Каркінітський газонафтоносний район розташований у межах Каркінітсько-Північнокримського прогину. В акваторіальній його частині виявлено вісім дрібних і середніх за запасами газових і газоконденсатних родовищ (рис. 2.6).

Стратиграфічний діапазон нафтогазоносності району змінюється від крейдових до палеоценових відкладів. У межах Каркінітського району можна виділити дві нафтогазоносні зони: Голіцинську і Гамбурцевсько-Джанкойську.

Голіцинська зона газонафто-накопичення відповідає північному борту Каркінітського прогину. Середні та дрібні за запасами газів і газоконденсатні родовища тут пов'язані з відкладами палеоцену (Одеське, Голіцинське, Шмідтівське), маастрихту (Шмідтівське), майкопу (Голіцинське, Південноголіцинське, Шмідтівське).

Гамбурцевсько-Джанкойська зона газонафто-накопичення у структурному відношенні відповідає південному борту Каркінітського прогину. У цій зоні на сьогоднішній день відкрито у відкладах палеоцену Штормове газоконденсатне родовище, у відкладах майкопу – Архангельське та Кримське газові родовища і один невеликий поклад газу в неогені на Архангельському родовищі. На прилеглому суходолі в цю зону входять нафтові Октябрське і газоконденсатне Західнооктябрське родовища, приурочені до нижньокрейдового комплексу.

На Октябрському родовищі продуктивними є базальні пісковики нижньої крейди, а на Західнооктябрському колекторами слугують вулканокластичні породи, що залягають у покрівлі аргілітів середньоальбського під'ярусу. Поклади даних родовищ є переважно пластовими склепінними, іноді тектонічно екранованими, у карбонатних відкладах – масивними і комбінованими пластово-склепінними, літологічно екранованими у вулканічних породах нижньої крейди.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ



Рис. 2.6. Нафтогазоносність українського сектора шельфу Чорного та Азовського морів: родовища: 1 – Одеське; 2 – Безіменне; 3 – Штормове; 4 – Архангельське; 5 – Голіцинське; 6 – Кримське; 7 – Південноголіцинське; 8 – Шмідта; 9 – Субботіна; 10 – Стрілкове; 11 – Північказантиське; 12 – Східноказантиське; 13 – Північкерченське; 14 – Північнобулганакське; 15 – Морське; основні нафтогазоперспективні структури: 16 – Олімпійська; 17 – Абіха; 18 – Палласа; 19 – Обручева

Локальні підняття зони переважно є наскрізними. Вниз за розрізом збільшується їх амплітуда, розміри, ступінь порушеності. У фундаменті підняттям відповідають виступи і блоки. Перспективи щодо наявності покладів газу і газоконденсату у верхніх комплексах зони майже вичерпані і пов'язуються переважно з відкладами крейди.

У Каркінітсько-Північнокримському прогину виділяються перспективний нижньокрейдовий і верхньокрейдово-палеоценовий та майкопський нафтогазоносні комплекси. Верхній крейдово-палеоценовий нафтогазоносний комплекс переважно карбонатний і глинисто-карбонатний. Колектори – тріщинно-порового і каверново-тріщинно-порового типу, за виключенням глинистих різновидів (покришок).

У карбонатних породах верхньої крейди колектори в сеномані та турон-сантоні характеризуються підвищеною тріщинуватістю.

Майкопський нафтогазоносний комплекс у межах Каркінітсько-Північнокримського прогину складений переважно глинами, що мають властивості порід-покришок. Пласти пісковиків, алевролітів групуються в пачки і приурочені до низів розрізу, а також до верхньокерченського горизонту середнього майкопу.

Родовища вуглеводнів Каркінітсько-Північнокримського прогину пов'язані переважно зі склепінними пастками, що розташовані в Тарханкутсько-Михайлівській і Серебрянській депресіях поблизу великих розломів і мають яскраво виражену субширотну зональність.

Північно-східна частина акваторії Чорного моря, включаючи Керченсько-Таманський шельф України, є складовою частиною Індоло-Кубанської нафтогазоносної області. У ній мають розвиток такі нафтогазоносні і перспективні комплекси: верх-

ньоюрсько-беріаський, нижньокрейдовий, палеоцен-нижньокрейдовий, еоценовий, майкопський, пліоцен-середньоміоценовий.

Основні перспективи Індоло-Кубанської нафтогазоносної області більшість дослідників пов'язує з відкладами верхньої юри, крейди і палеоген-неогену.

2.1.6. Прояви глибинної дегазації та струминні газовиділення у Чорному морі

На цей час накопичено значний фактичний матеріал про масштаби дегазації Чорного моря, приуроченої до взаємопов'язаних проявів аномального газовиділення, грязьового вулканізму і розповсюдження газогідратів (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Прояви глибинної дегазації на дні Чорного моря [62]

Прояви епігенетичних – міграційних (глибинних) газів пов'язані, насамперед, з активними тектонічними зонами і областями розвитку кріптодіапіризму, а сингенетичні (газів біогеохімічного походження) – з потужними товщами палеодельтових і палеоруслових накопичень [63]. Сингенетичний (біохімічний) метан характерний для відновлених відкладів шельфу і локальних западин на субабіссалі. Основними джерелами надходження цих газів у морське середовище слугують біохімічні процеси всередині водної товщі (розкладання компонентів органічної речовини – бактеріальної деструкції планктону анаеробними бактеріями і газоподібних продуктів метаболізму гідробіонтів), а також процеси діагенетич-

ного перетворення органічної речовини донних відкладів.

У межах континентального схилу і глибоководного ложа Чорноморської западини існують необхідні умови для акумуляції природних вуглеводнів у твердому (газогідратному) та вільному (газоподібному) стані: досить низькі температури води, необхідні тиски, чергування у розрізі пористих і глинистих відкладів, регіональна газонасиченість акваторії.

Геологічні зони розвитку газогідратів часто пов'язані з розвитком глиняних діапирів, ускладнених грязьовими вулканами. Уламки й окремі включення газогідратів часто знаходять у викидах грязьових вулканів. Потужність покладів газогідратів досягає 400 – 500 м, у рідкісних випадках навіть 1000 м. Під покладами газогідратів, як правило, накопичується підгідратний газ. Вважається, що об'єми підгідратного газу величезні, а його запаси перевищують запаси газу у власне газогідратних покладах.

Чорноморські газогідрати найчастіше представлені неправильними дрібними включеннями в напіврідких мулах, снігоподібними виділеннями в порожнечках мулів, лепехуватими утвореннями, дрібними друзами кристаликів, білявими афанітовими прошарками потужністю до одного-кількох сантиметрів. Вміщуючі відклади – мули різного літологічного складу. Потужності відкладів, які містять газогідрати, досягають 400 – 500 м, максимум 800 – 1000 м [64]. Газогідрати можуть розвиватися як в четвертинних, так і в неогенових відкладах. Відклади, що містять газогідрати, складають для газів, що надходять з надр, непроникну покривку, нижче якої накопичуються підгідратні поклади газів [64].

Найбільш вивченою до цього часу на акваторії Чорного моря є газогідратний поклад у районі грязьового вулкана Двуреченський – одного з групи грязьових вулканів (вулкани Одеса, Ялта, Севастополь), розташованих у глибоководній області Чорноморської западини. Характерною особливістю вулканів є наявність потужних газових

факелів, грязьових вулканів і покладів газових гідратів.

Газові факели приурочені до кальдер грязьового вулкана. Діаметр кожного з факелів до 400 м, вони піднімаються на висоту 850 м над рівнем дна при глибині моря близько 2000 м. Грязьовий вулкан Двуреченський належить до пульсаційних вулканів «локбатанського типу» [65]. Відклади, насичені газогідратами, знаходяться приблизно у радіусі сотень метрів від жерла. Величезна потужність і висота газових факелів на вулкані Двуреченський дозволяють прогнозувати великі розміри покладу.

Потужність покладів газогідратів у чорноморських умовах сягає 400 м від поверхні дна. Ця товща містить четвертинні й, можливо, неогенові світи. Щільність насичення відкладів газових гідратів у 400-метровій товщі з глибиною зростає. У цьому зв'язку під шапкою газогідратів можна очікувати існування підгідратного покладу газу. Газогідратний поклад обрамляє смуга газонасичених мулів. Дуже ймовірно, що цей поклад знаходиться у динамічній рівновазі, розвантажуючись по жерлу вулкана й утворюючи потужні фонтани, і в той же час поповнюючись за рахунок газових покладів у більш глибоких поверхнях у надрах, найімовірніше, в майкопі або крейді. Походження газів, очевидно, глибинне (рис. 2.8).

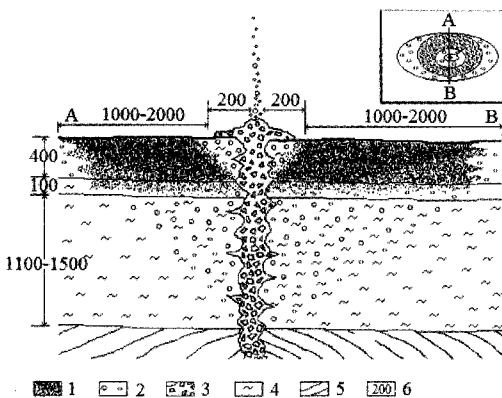


Рис. 2.8. Гіпотетична модель покладу газогідратів грязьового вулкана Двуреченський: 1 – мули, які насичені газогідратами; 2 – підгідратний газовий поклад; 3 – сопкова брекчія; 4 – мули; 5 – складки корінних порід; 6 – відстань, м [62]

Відомі до тепер знахідки газогідратів локалізовані у великих геологічних структурах Східно-Чорноморської западини: у прогинах Сорокіна, Туапсинському, Гіресунському, в Західно-Чорноморській западині. Значущі масштаби газовіддачі по периферії моря свідчать про колосальну віддачу газів і в глибинній частині, що дозволяє припускати масштабні розміри покладів газогідратів. В.А. Соловійов вважає, що у газогідратах стабілізується всього лише від 1 до 10% газів, що надходять в зону гідратоутворення. В акваторії Чорного моря вимальовується своєрідна закономірна зональність: центральна глибоководна частина моря містить газогідрати, факели газу локалізовані по периферії моря [66].

До перспективних районів пошуків газогідратів відносяться: континентальний схил (від глибин 700 – 800 м до його підніжжя), палеodelьтові накопичення конусів виносу річок, зони суспензійних потоків і зсувів, зони розвитку діапірових структур, у першу чергу ті, які ускладнені грязьовими вулканами. Заслуговує на увагу також вся зона Циркумчорноморського розлому, по якому і розвивається континентальний схил, всі ті ділянки глибинних і регіональних розломів, які розташовані у глибоководній частині моря, зони розвитку діапіризм, ускладнені грязьовим вулканізмом і, можливо, зони глибоководного субмаринного розвантаження. Перспективною уявляється западина Сорокіна.

Особливої уваги заслуговують палеodelьтові накопичення (рис. 2.9). Тут встановлено широкий розвиток полів газонасичених мулів і газових гідратів. Донні відклади містять метан, що за кількістю на 3 – 4 порядки перевищують фонові значення. У складі відібраних газів були присутні сірководень, метан, важкі вуглеводні.

Певні перспективи можуть бути пов'язані з палеорусловими накопиченнями древніх річок на шельфі Чорного та акваторії Азовського морів, де слід очікувати прояви газових покладів біогенного генезису (рис. 2.10) [67].

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

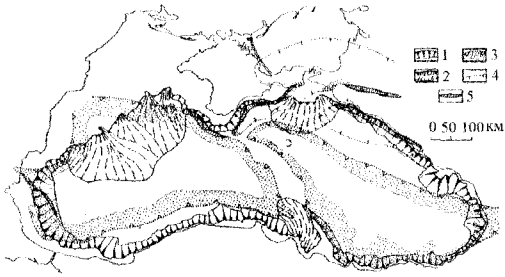


Рис. 2.9. Положення сучасного континентального схилу Чорного моря і схилів палеогенових западин за Д.А. Туголесовим та ін.: 1 - денудовані ділянки континентального схилу; 2 - акумулятивні ділянки схилу (палеодельти великих рік і підводні конуси виносу); 3 - круті схили палеогенових западин; 4 - умовне положення меж палеогенових прогинів на пологих схилах; 5 - зони можливого розвитку розломів на схилах западин [55]

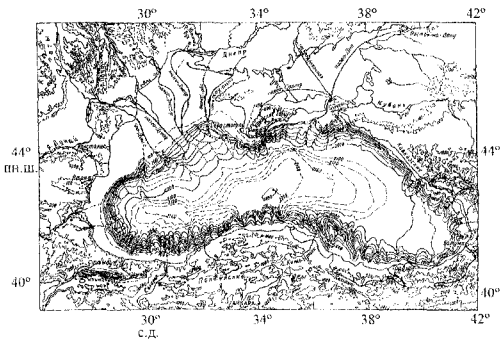


Рис. 2.10. Схема розвитку палеорічкової сітки і каньйонів на шельфі Чорного та акваторії Азовського моря [68]

Аналіз реальної термобаричної обстановки по всій акваторії, зіставлення її з експериментальними даними, а також наявні дані про прямі знахідки газогідратів на малих глибинах і численні непрямі ознаки їх наявності, що супроводжують газогідратні поклади та їх поведінку в конкретній геологічній ситуації, дозволяють значно розширити область з умовами, сприятливими для формування газових гідратів. На підставі детальних геологічних досліджень прямі знахідки газогідратів і супутніх їм явищ свідчать, що мілководна зона шельфу є гідратоносною з потенційними запасами газогідратної сировини не нижче, ніж глибоководної частини акваторії.

Струминні газовиділення у палеодельті р. Дніпро. Палеодельта р. Дніпро знаходиться на материковій околиці північно-західної частини Чорного моря. Структурно ця частина моря являє собою перехідну зону між Скіфською плитою та Каркінітською западиною на півночі, валами Губкіна, Каламітською та Західно-Чорноморською западиною на півдні [69, 70] (рис. 2.11). На захід від Кримського півострова континентальний схил складений з порід пізнього палеозою і мезозою, покритих кайнозойськими відкладами потужністю понад двох кілометрів [55, 69]. Значну площу в цьому районі займають Дніпровський каньйон і конус виносу, який залягає на глибинах понад 300 м і складається з акумулятивних осадових валів, що чергуються, та ерозійних долин, які утворилися в період регресії Чорного моря. Ці утворення перекриваються шаруватою осадовою товщею, що сформувалася в умовах подальшої трансгресії моря [72].

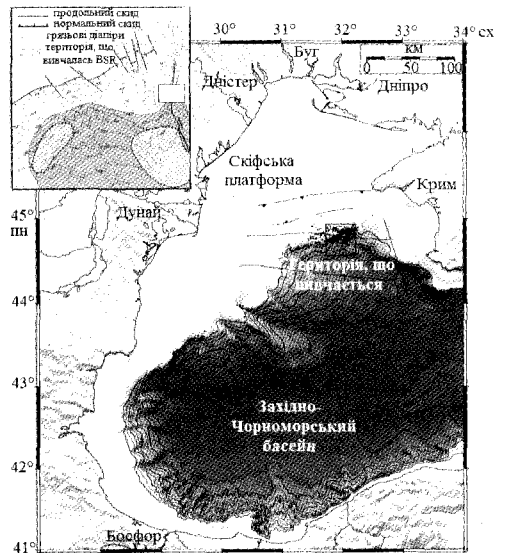


Рис. 2.11. Розташування палеодельти р. Дніпро в Чорному морі [71]

Перше повідомлення про виявлення струминних газовиділень у цьому районі було зроблено в 1989 році за результатами

досліджень у 28 рейсі НДС «Професор Водяницький» [73]. Надалі палеодельта р. Дніпро послужила полігоном для численних досліджень, пов'язаних з явищем струминних газовиділень. Струминні газовиділення в палеодельті р. Дніпро ресструвалися, переважно, акустичним методом у наукових експедиціях на судні «Професор Водяницький». У період з 1989 до 2006 роки ехоломіри струминних газовиділень були проведені в 16-ти рейсах судна. Детектування газових факелів у цих рейсах виконувалося з використанням стаціонарно встановлених на судні наукових ехолотів з робочими частотами 38 і 120 кГц, інтегрованими з супутниковими системами визначення географічних координат. Крім того, пошук виходів струминного газу в північно-західній частині Чорного моря здійснювався штатним гідроакустичним комплексом НДС «Київ» у 5-му та 7-му рейсах (листопад 1995, червень 1997).

Візуальні спостереження струминних газовиділень у цьому районі проводилися з борту дослідницького підводного човна «Бентос-300» (СРСР) у 1990 році, а також з підводного апарата «JAGO», носієм якого служили НДС «Професор Логачов» у червні-липні 2001 року та НДС «Посейдон» (Німеччина) у вересні 2004 року. Також у районі палеодельти р. Дніпро були проведені батиметричні зйомки з використанням багатопробного ехолота.

Всього за період спостережень у районі палеодельти р. Дніпро ідентифіковано й зареєстровано 2650 локальних ділянок виходу струминного газу. Переважна більшість виявлених сипів розташовується на глибинах до 725 м і тяжіє до певних геоморфологічних елементів.

На континентальному схилі газові виходи виявляються, переважно, на вершинах утворених осадовими породами гірських хребтів, на змережаних ровами стінках каньйонів і на укосах підводних зсувів. Разом з тим, мала кількість сипів була виявлена також і на дні каньйонів.

Слід зазначити нерівномірний характер розміщення газових виходів у палеодельті

р. Дніпро, особливо в центральній її частині, де помітні два райони з підвищеною частотою зустрічальності сипів у інтервалі глибин 180 – 230 та 570 – 620 м. Цікаво, що в цих районах були виявлені масивні карбонатні споруди, описані раніше у роботах В.Х. Геворк'яна, В.І. Буракова, М.В. Іванова, В.Н. Єгорова, В.Ф. Гальченка, В.П. Малахова, Ю.М. Міллера та ін. [74 – 76].

На шельфі чітко помітний зв'язок між сипами і заглибленнями у дні, ідентифікованими як «віспини» (помарки) глибиною 1 – 2 метри. Як відомо, помарки спостерігаються в депресіях багатьох шельфів світу, де вони бувають приурочені до полів розвитку тонкодисперсних відкладів й обумовлені розсіяними височуваннями газів.

Струминні газовиділення у районі м. Севастополя. Перші відомості про наявність струминних газовиділень на зовнішньому рейді м. Севастополя стали накопичуватися у період з 1992 по 2000 роки під час виконання епізодичних гідроакустичних спостережень на НДС «Професор Водяницький». Спеціалізовані дослідження, проведені у літньо-осінній період 2006 року на катері «Антарес», оснащеному гідроакустичним комплексом, що містить ехолот, гідроакустичну антену, систему супутникової навігації та портативний комп'ютер для реєстрації ехограм і географічних координат в електронній формі, дозволили зафіксувати струминні газовиділення у раніше виявлених точках, а також виявити нові площадки газового розвантаження [77]. На рис. 2.12 їх локалізація зображена на карті, що також відбиває розташування геодинамічних вузлів. Аналіз показав, що площадки газового розвантаження дна в основному розташовувалися у широтному напрямку вздовж лінії геодинамічних порушень по стрижню Північної бухти [78]. Подальші дослідження з'ясували, що струминні витікання газу з дна севастопольської акваторії виявлялися лише епізодичними, природа їх періодичності до цього часу не встановлена.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

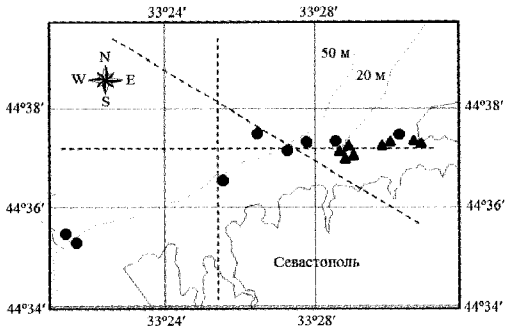


Рис. 2.12. Локалізація холодних сипів у акваторії Севастополя: --- – лінії геодинамічних порушень; ● – результати спостережень 1992 – 2000 років; ▲ – результати спостережень 2006 року [72]

У серпні 2007 року у прибережній частині севастопольських бухт на глибині 5 м було виявлено невелике поле струминних газовиділень [79]. Візуальне обстеження показало, що тут з площі дна близько 25 м² періодично виділялися бульбашки газу, які було видно на поверхні, що дозволило проводити дослідження інтенсивності газового розвантаження.

Спостереження показали, що з серпня по листопад 2007 року газові розвантаження дна були щоденними. Після сильного шторму, який був 11 листопада 2007 року, бульбашкові газовиділення припинилися й були зафіксовані знову лише у квітні 2008 року. Аналіз газового складу бульбашок виявив у них наявність метану (від 35 до 97%), азоту (10 – 20%), вуглекислого газу (5 – 10%), а також домішок кисню і сірководневих газів. Радіовуглецеве датування метану показало, що його вік не перевищує 150 років, а це в свою чергу свідчить про його біогенне походження.

Струминні газовиділення у межах Керченсько-Таманського шельфу. Вперше струминні газовиділення у районі палеодельти р. Дон були виявлені співробітниками ІнБПМ НАНУ в 31-му рейсі НДС «Професор Водяницький». Усього пошук виходів струминного газу в цих районах виконувався в 7 наукових експедиціях за участю співробітників ІнБПМ НАНУ. Для виявлення

струминних газовиділень використовувалися стаціонарно встановлені наукові ехолоти.

Крім того, у досліджених районах були проведені батиметричні зйомки з використанням багатопромених ехолотів. Починаючи з 2002 року, профілі розсіювання звуку у водній товщі та верхніх шарах донних відкладів доповнені даними проміру глибин морського дна й показаннями високоточних супутникових навігаційних систем, реєструвалися у цифровій формі. Всього за період спостережень у Керченсько-Таманському регіоні було виявлено 657 виходів струминного газу (рис. 2.13), розташованих на глибинах 85 – 925 м.

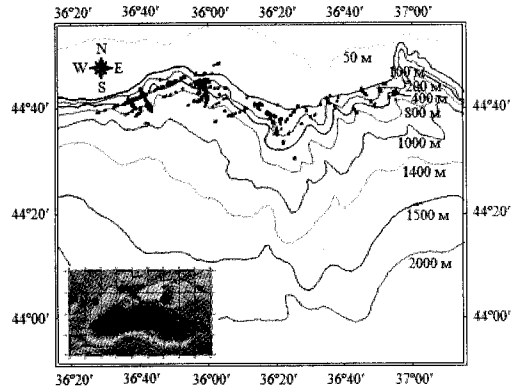


Рис. 2.13. Струминні газовиділення на батиметричній мапі морського дна Керченсько-Таманського району Чорного моря [72]

Слід зазначити, що факели струминних газовиділень на авандельтипалео-Дону реєструвалися протягом усього періоду досліджень. Приуроченість газових виходів до локальних геолого-геоморфологічних структур у цьому районі, у цілому, відповідає спостереженням, виконаним у палеодельті р. Дніпро [80, 81].

Разом з тим, широке поле струминних газовиділень, що прилягає до авандельтипалео-Дону і розташоване на материковому схилі на південь від затоки Феодосії, вперше проявилось у 2007 році, а ехозйомки у цьому районі проводилися і раніше. Як показують дані, розподіл сипів у даному ра-

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

йоні має деякі особливості, що відрізняють його від палео-Дону та палео-Дніпра.

На зовнішньому шельфі затоки Феодосії сипи не виявляються; верхня межа поширення газових виходів на материковому схилі складає 200 м, а нижня межа (1000 м) не обмежена верхньою межею зони стабільності газогідратів у Чорному морі (725 м), що характерно для струминних газовиділень палео-Дону та палео-Дніпра. Примітно, що в цьому районі на глибинах 900 – 1000 м було виявлено групу потужних факелів, природа яких не цілком зрозуміла. Аналіз проб ґрунту, взятих поблизу виходу газу, показав відсутність типової для грязьових вулканів сопкової брекчії. Водночас, на 4 кГц ехограмі під факелом «Керч» чітко простежується область акустичної прозорості, яка свідчить, імовірно, про наявність у верхніх шарах донних відкладів газонасиченої ділянки, через яку здійснюються викиди газу. Крім того, газонасичені ділянки у верхніх шарах, що представляють, мабуть, потенційні джерела струминних газовиділень, були виявлені у дослідженому районі повсюдно.

Грязьові вулкани прогину Сорокіна. Понад 60 грязьових вулканів задокументовано до цього часу в Чорному морі, переважно в центральній його частині та у Сорокінському прогині на глибинах понад 1500 м [82]. Майже у всіх грязьових вулканах виявлено ознаки активності, такі як наявність газогідратів у донних відкладах, підвищені значення концентрації вуглеводнів і потоку тепла. Однак здатність глибоководних грязьових вулканів Чорного моря емітувати газові бульбашки у водний стовп зареєстрована лише у западині Сорокіна.

Перше свідчення про існування газових факелів над грязьовими вулканами у западині Сорокіна було отримано в 57 рейсі НДС «Професор Водяницький». Всього пошук виходів струминного газу в цих районах виконувався в 6 наукових експедиціях за участю співробітників ІнБПМ НАНУ. Для виявлення струминних газовиділень використовувалися стаціонарно встановлені

наукові ехолоти. Паралельно зі спостереженнями газових факелів у водному стовпі виконувалося зондування донних відкладів. Крім того, у досліджених районах були проведені батиметричні зйомки.

Всього за період спостережень було виявлено 9 газовиділяючих джерел у западині Сорокіна, асоційованих з глибоководними грязьовими вулканами (рис. 2.14). Отримані дані свідчать про значну тимчасову мінливість газового потоку у водний стовп від грязьових вулканів у западині Сорокіна. На рис. 2.14 зображена батиметрична карта западини Сорокіна з нанесеними назвами відомих грязьових вулканів.

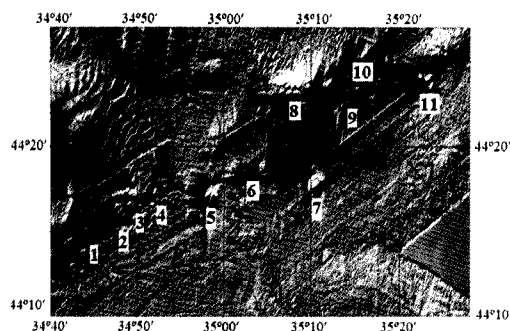


Рис. 2.14. Відомі грязьові вулкани у западині Сорокіна: 1 – Севастополь; 2 – Ялта; 3 – Карадаг; 4 – Масандра; 5 – Двуреченський; 6 – Водяницький; 7 – Козаков; 8 – Одеса; 9 – Балаклава; 10 – Тбілісі; 11 – Істанбул [72]

Примітно, що лише у 2007 році вперше спостерігався газовий факел над вулканом Одеса, який раніше вважався «сплячим». Цього ж року виявлено 3 раніше невідомі грязьові вулкани, що одержали назву «Балаклава», «Масандра» і «Карадаг». У той же час, низка вулканів продовжує залишатися у неактивній фазі. Найбільш вивченим у цьому районі є вулкан Двуреченський.

Слід відзначити, що інтенсивні акустичні дослідження у западині Сорокіна проводилися в січні 2002 року, а також у березні 2007 року, що зафіксували відсутність газового факела над вулканом Двуреченський. З цього можна зробити висновок, що активна фаза вулкана Двуреченський почалася у

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

другій половині 2002 року і тривала, принаймні, протягом двох років. Потім настала неактивна фаза, яка тривала, імовірно, протягом такого ж періоду часу. Можна очікувати, що подібна циклічність властива також і деяким іншим грязьовим вулканам, виявленим у западині Сорокіна.

Також у западині Сорокіна було виявлено таке цікаве явище як газовий факел, що отримав назву «сип Єгорова». У 58-му науковому рейсі НДС «Професор Водяницький» у травні 2003 року при проходженні над південним схилом локальної депресії на моніторі ехолота була помічена акустична аномалія, яка мала ознаки газового факела.

Разом з тим, у результаті обстеження не було виявлено ознак, які характеризують грязьові вулкани: наявності сопкової брекчії у пробах ґрунту або газових бульбашок у водному стовпі й верхньому шарі донних відкладів. Це дозволяє ідентифікувати «сип Єгорова» як спонтанний газовий викид, що свідчить про високу газоносність даного регіону.

Струминні газовиділення у західній частині Чорного моря і в каньйоні Витязь. Основний внесок у дослідження просторового розподілу струминних газовиділень на заході та північному заході Чорного моря внесли експедиційні рейси НДС «Професор Водяницький». Детектування газових факелів у цих рейсах виконувалося з використанням стаціонарно встановлених на судні наукових ехолотів з робочими частотами 38 і 120 кГц, інтегрованими з супутниковими системами визначення географічних координат. Відомо також, що великий обсяг спостережень газових струменів виконаний у прибережних районах Болгарського шельфу на глибинах до 22 м [83].

Дослідження показали, що в цій частині моря, від палеодельти р. Дніпро до турецького сектору, струминні газовиділення розподілені надзвичайно широко (рис. 2.15). Без урахування болгарських прибережних сипів було виявлено 303 газових виходи у діапазоні глибин 65 – 1030 м.

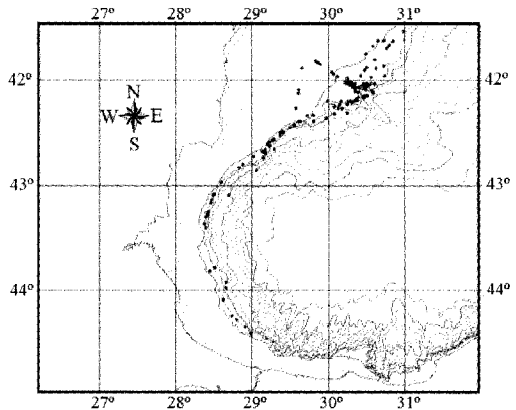


Рис. 2.15. Струминні газовиділення на батиметричній мапі морського дна у районі палеодельти р. Дунай і західній частині Чорного моря [72]

Як видно на рис. 2.15, газові факели можуть спостерігатися практично на всій протяжності континентального схилу, але найбільша їх кількість приурочена до каньйону Витязь та прилеглої до нього великої ділянки шельфу.

Каньйон Витязь є одним з наймолодших у Чорному морі. В його межах більшість газових виходів розташовується на південному схилі, частково – на дні каньйону й невелика частина – на північному схилі. На шельфі сипи займають витягнуту у напрямку до узбережжя ділянку морського дна, що є продовженням каньйону Витязь, а також можуть зустрічатися над похованими руслами, які сходяться до каньйону Витязь.

2.1.7. Узагальнені характеристики газового розвантаження чорноморського дна

Перші уявлення про локалізацію площадок струминних газовиділень по всій акваторії Чорного моря склалися до 1991 – 1992 років [75, 84]. Особливість отриманої у той час картини полягала в тому, що прив'язка площадок газового розвантаження до географічних координат виконувалася з використанням наявних у той час навігаційних приладів, що дають похибку визна-

чення місця судна на масштабі 0,5 – 1 кабельтов. Додаткова похибка вносилася гідроакустичними системами, бо при тілесному куті сканування, рівному 7°, відбиті від газових струменів сигнали у межах кола діаметром, чисельно рівним 0,1 від глибини моря під кілем судна, диференційовано не ідентифікувались. Тому сумарна помилка реєстрації географічних координат розташування полів була не нижче похибки навігаційних визначень, і, крім того, через низьку роздільну здатність гідроакустичної апаратури спостерігалася неоднозначність характеристик окремих силів. У зв'язку з цим співмірність лінійних масштабів площадок газового розвантаження з похибками їх локалізації визначала і похибка природотворюючих, екологічних та ресурсних оцінок цього нового біогеохімічного фактору.

Значний прогрес у вивченні локалізації й оцінках біогеохімічних характеристик струминних метанових газовиділень був обумовлений застосуванням супутникових навігаторів для визначення географічних координат, а також використанням сучасних гідроакустичних систем і розробкою до них математичного забезпечення. Створений у 1998 році Ю.Г. Артемовим програмний пакет Фуґаві та реєстрація ехограм в електронній формі дозволили зменшити похибку спостережень на порядок величин. Отримана з урахуванням нових методичних підходів карта розподілу струминних метанових газовиділень у Чорному морі наведена на рис. 2.16, з якої видно, що основні площадки струминних виходів метану були розташовані у палеоруслас і приустьових зонах річок Дніпро, Дунай, Дон та Чорх [85]. У той же час метанова дегазація надр не мала виключної приуроченості до палеодолинних річок або палеорічкових терас [86]. Вона широко спостерігалася на кромці шельфу та зваленні глибин моря, а також була приурочена до геодинамічних структур різного масштабу в Чорному морі. Струминні газовиділення в районах геодинамічних вузлів малого масштабу відзначені в акваторії Севастополя (рис. 2.12).

За результатами тектонічних реконструкцій [86], континентальний схил північно-західного сектора Чорного моря розташований в області взаємодії мікроплит, що входять до складу Аравійської та Східно-Європейської літосферних плит, межами яких слугують шовні зони колізій, що супроводжуються напруженням зсувного характеру. Зіставлення зображених на рис. 2.16 даних з положенням субмеридіональних тектонічних структур, свідчить про приуроченості газових факелів до простору, який знаходиться між Одеською та Західно-Кримською зонами розломів, до яких також відноситься межа літосферних плит зі значними зсувними переміщеннями.

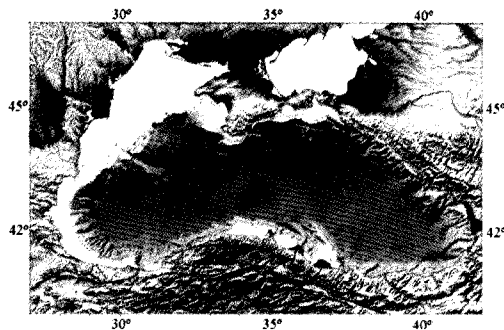


Рис. 2.16. Карта розподілу струминних метанових газовиділень у Чорному морі [72]

Близько 68% площадок були розташовані до глибин 250 м. Аналіз електронних форм ехограм дозволив отримати розподіл відносної протяжності газових струменів на різних глибинах Чорного моря.

Досягати поверхні моря і виходити в атмосферу можуть тільки струмені газовиділень з глибин не більше 250 м. Оскільки у процесі спливання відбувається розчинення й газообмін бульбашок у водному середовищі, то тільки ця частина потоку дегазації надр Чорного моря досягає атмосфери і вносить вклад у парниковий ефект. Матеріали свідчать, що понад 95% холодних силів розташовані на глибинах, що не перевищують 750 м. У той же час площадки газовиділень були виявлені і на глибинах 900 – 1000 м, а також понад 1800 м. Наведені на

рис. 2.17 дані розподілу газовиділень за глибиною на діаграмі стійкості газогідратної форми метану [87] свідчать, що існування струминних газовиділень у межах 900 – 1000 м та понад 1800 м над грязьовими вулканами не може бути пояснено в рамках існуючих теоретичних концепцій, бо на глибинах понад 750 м при температурі води близько 9°C і солоності понад 22,5‰ метан може існувати тільки у газогідратному стані [88].

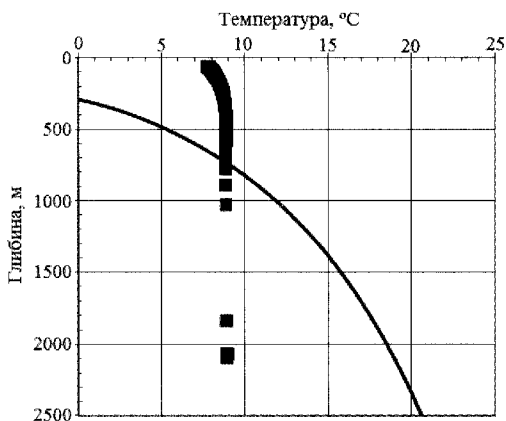


Рис. 2.17. Розподіл струминних газовиділень на номограмі стійкості газогідратної форми метану [72]

Таким чином, спостереження у цілому показали, що струминні метанові газовиділення широко поширені у Чорному морі. Вони спостерігаються як у мілководній, так і глибоководній зонах моря й приурочені до палеодельт річок, звалу глибин і геодинамічних вузлів різного масштабу. З площадок до глибини 250 м метан може досягати поверхні та надходити в атмосферу. На великих глибинах за відсутності природних катаклізмів струмені метану розчиняються у водній товщі. Наявність холодних сипів у зоні нестійкості газоподібної форми метану на глибинах понад 750 м свідчить про існування нестационарних умов у донних відкладах і водному середовищі відносно температури і тиску.

Сучасна стадія досліджень вже не повинна обмежуватися тільки фіксацією нових

проявів об'єктів аномального газовиділення, а має бути планомірно спрямована на пошуки, виділення, оконтурення й вивчення перспективних площ з метою їх подальшої підготовки до реального освоєння.

У рамках геохімічних пошуків акваторія Азовського моря (за винятком одиничних дослідно-методичних і бурових робіт у районі Казантипської затоки) практично не вивчена, разом з тим на суміжних територіях Керченського та Таманського півостровів, а також у районі Керченської протоки і розвинені найбільш активні прояви грязьового вулканізму.

2.2. Наукові основи видобування донних гідратів шельфових і глибоководних зон Чорного моря

2.2.1. Виявлення родовищ газових гідратів геофізичними методами

Для України особливий інтерес становлять родовища газових гідратів, виявлені у 90-х роках минулого століття в акваторії Чорного моря в 40 км на південь від міста Ялта. На думку українських вчених, за результатами сейсмічних і геоакустичних зйомок у Чорному морі виділені аномалії (типу BSR, VAMP'S), які свідчать про наявність газогідратів [59, 89, 90]. Такі ділянки відомі у Західночорноморській западині, Бар'єрній антиклінальній зоні, на піднятті Паласа, у прогині Сорокіна, на Анапському виступі, біля підніжжя Кавказького континентального схилу (рис. 2.18, 2.19).

Авторами проведено збір геолого-геофізичних даних, літературних матеріалів закордонних та вітчизняних видань, які стосуються північно-західного (перший досліджуваний район) та Керченсько-Феодосійського (другий досліджуваний район) шельфів акваторії Чорного моря. Усі дані були одержані з двох джерел:

- опубліковані літературні дані вітчизняних та закордонних видань;
- геолого-геофізичні матеріали, що раніше виконувались співробітниками ІГН НАНУ.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

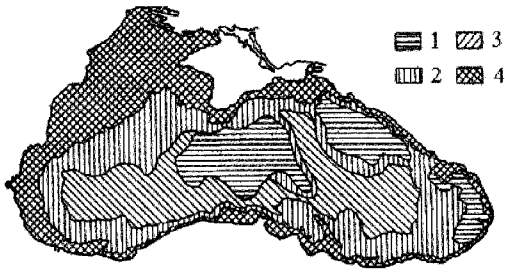


Рис. 2.18. Оглядова схема поширення зон газових гідратів на дні Чорного моря за С.Ф. Шнюковим та А.П. Зиборовим:
1 – високоперспективна зона;
2 – перспективна зона;
3 – малоперспективна зона;
4 – безперспективна зона

По першому досліджуваному району зібрано регіональні сейсмозвільдвальні профілі з використанням деяких результатів пошукових робіт, які дають можливість більш достовірно вивчити особливості геологічної будови території досліджень. Другий досліджуваний район розташований у північно-східній частині Чорного моря у межах Прикерченського шельфу.

У 1976 році сейсмозвільдвальними роботами Чорноморською геофізичною експедицією об'єднання «Кримморгеологія» підтверджена наявність Керченсько-Таманського периклінального поперечного прогину та спільно з ЦТГЕ НВО «Південморгео» виявлено структури Південно-Керченська і Субботіна.

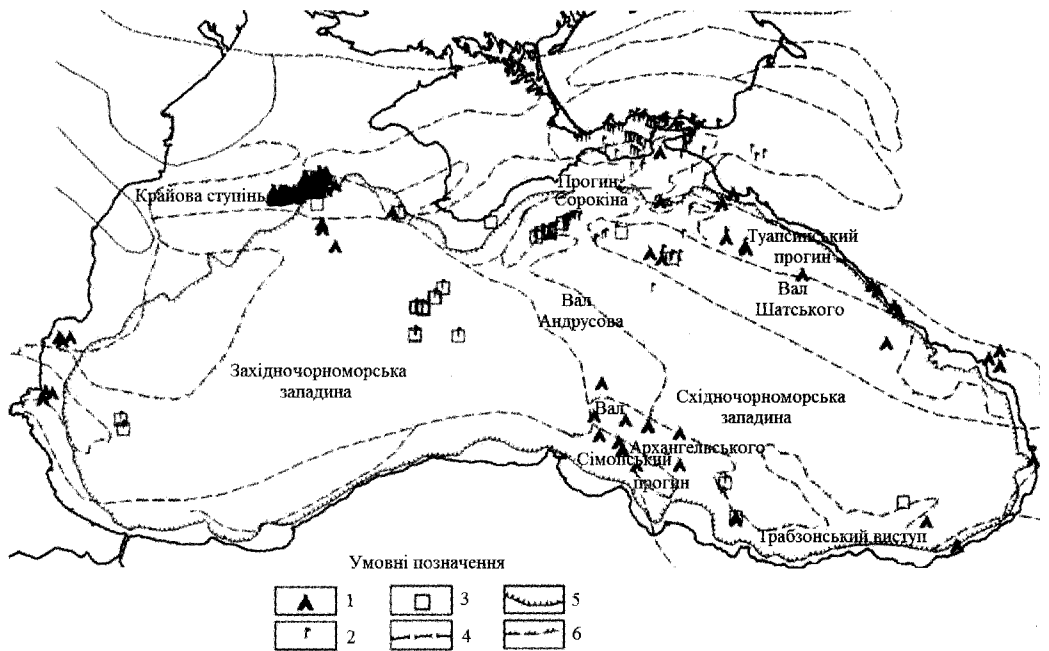


Рис. 2.19. Оглядова схема поширення підводних грязьових вулканів, газових і нафтових виходів, а також газових гідратів на дні Чорного моря за Л.Б. Мейснером та Т.Н. Мейснер:
1 – виходи нафти і газу; 2 – грязьові вулкани; 3 – знахідки газогідратів;
4 – південна межа давньої платформи; 5 – бровка шельфу; 6 – межі структур

У 1978 – 1982 роках на підставі проведених «Союзморгео» детальних сейсмозвільдвальних робіт МВХ-МСГТ складено детальні карти по різних горизонтах мезо-

кайнозою структур Субботіна, Абіха, Соколова, Глибока та ін. (рис. 2.20). Структура Субботіна за результатами виконаних детальних сейсмічних досліджень МСГТ, із за-

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

стосуванням сучасних методик, підготовлена до постановки параметричного буріння по горизонтах *IIIa* та *IIIm*, що приурочувались, відповідно, до підшви відкладів майкопської товщі та нижньої частини відкладів палеоценового віку. За лінійними розмірами, площею й амплітудою структура Субботіна є однією з найбільших серед локальних структур, виявлених у межах Прикерченського шельфу.

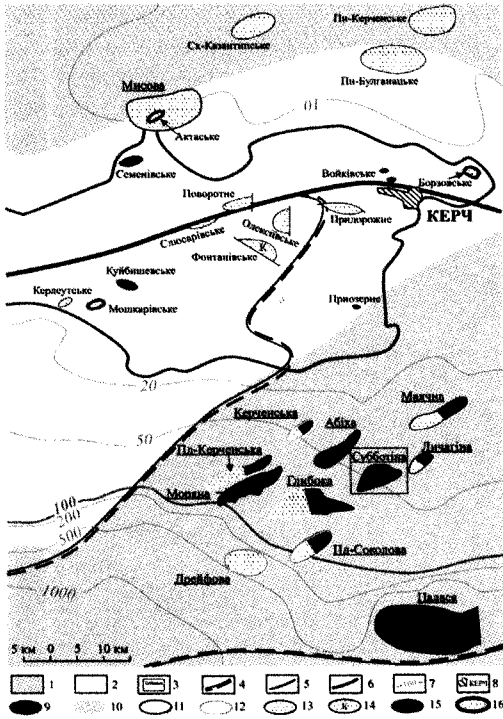


Рис. 2.20. Прикерченський шельф. Фрагмент карти перспективних структур та відкритих родовищ вуглеводнів у акваторії морів Південного нафтогазоносного регіону: щільність нерозвіданих видобувних ресурсів (C_2+C_3+D) тис. т ВВ на 1 км^2 : 1 – 4 категорія, 30 – 50; 2 – 5 категорія, 20 – 30; 3 – проектна площа; 4 – від’ємні межі тектонічних елементів вищого порядку; 5 – берегова лінія; 6 – головні тектонічні розломи; 7 – ізобати; 8 – місто; нафтогазоперспективні об’єкти під буріння: 9 – I черга; 10 – II черга; об’єкти під сейсморозвідувальні роботи: 11 – I черга; 12 – II черга; родовища: 13 – газове; 14 – газоконденсатне; 15 – нафтове; 16 – нафтогазове

У склепінній частині структури Субботіна у 2005 році пробурена параметрична свердловина №403-Субботіна з метою уточнення літолого-стратиграфічного розчленування розкритого розрізу, його фаціальної та формаційної характеристики, вивчення умов залягання перспективних крейдово-неогенових комплексів, отримання геолого-геофізичних параметрів для літолого-стратиграфічної прив’язки відбиваючих горизонтів, відомостей про фізичні властивості гірських порід і фізико-хімічну характеристику пластових флюїдів, необхідних для інтерпретації сейсморозвідувальних і промислово-геофізичних досліджень, вивчення перспектив нафтогазоносності розкритого розрізу й уточнення оцінки його нерозвіданих ресурсів вуглеводнів. Проектна глибина свердловини – 4300 м, фактична глибина 4300 м, проектний горизонт – палеоцен – верхня крейда, фактично досягнутий горизонт – нижній еоцен. У свердловині виконано повний комплекс геофізичних досліджень.

Таким чином, у Чорному морі зафіксовано більше десятка знахідок газогідратів у приповерхневому шарі донних відкладів у інтервалі від 0,60 до 2,85 м (на Кримському континентальному схилі, на піднятті Паласа тощо). У деяких районах Чорного моря на глибинах 300 – 1000 м виявлено газогідратні поклади метану потужністю 400 – 800 м під дном моря. Нижня межа існування гідратів метану залежить від глибини води та величини термічного градієнта у розрізі порід.

За даними А.Ю. Глебова та Р.П. Круглякової, газогідрати, підняті з глибоководної частини Чорного моря на південь від Ялти, містять в середньому 95% метану і 4% етану [91].

Газогідрати Чорного моря – найбільша цінність майбутнього, освоєння якого дозволить вирішити енергетичне забезпечення не лише України, але й усіх чорноморських країн. У морі виявлені близько 15 родовищ газових гідратів. Потенційні запаси газу в них оцінюються у $50 \times 10^{12} \text{ м}^3$. Ресурси метану в газогідратних покладах акваторії, прилеглої до Криму, $20 - 25 \times 10^{12} \text{ м}^3$ [15].

Основна маса газових гідратів у Чорноморському регіоні припадає на Україну та Румунію; у меншому об'ємі – на Туреччину, Болгарію, Росію та Грузію [64].

2.2.2. Генетичні особливості природних газових гідратів

Для розробки методів і технологій видобутку газу з природних родовищ газових гідратів, з точки зору принципів гірничого виробництва та нафтодобувної галузі, необхідно досконально розуміти гірничо-геологічні умови майбутнього родовища корисної копалини. Сучасною наукою доведена приуроченість родовищ нафти і газу осадового чохла до тектонічних структур земної кори, причому до зон переходу від континентів до океанічних западин, які сформувалися ще в мезокайнозойський період. Просторова локалізація нафти та газу пов'язана з наявністю нафтогазопровідних каналів у вигляді глибинних розломів, по

яких, як припускають вчені та дослідники, відбувається постійне або періодичне підживлення родовищ [92].

Розділяють три широтні пояси, які включають окраїни континентів в Атлантичному, Індійському та Північному Льодовитому океанах (рис. 2.21). Два інших витягнуті в меридіональному напрямку і розташовані у західній та східній периферіях Тихого океану. Разом вони об'єднують басейни, в яких зосереджено не менше 70–75% запасів нафти і газу, відкритих до цього часу [93, 94]. Три широтні пояси розташовані на околицях континентів, які протягом більшої частини своєї еволюції існували в умовах пасивного тектонічного режиму. Перший широтний пояс – це Атлантичне узбережжя Північної Америки, Баренцево-морський, Норвезько-Гренландський та Північноморський басейни, а також басейни Карського моря, моря Лаптевих, арктична околиця Аляски й північна половина Західно-Сибірського басейну.

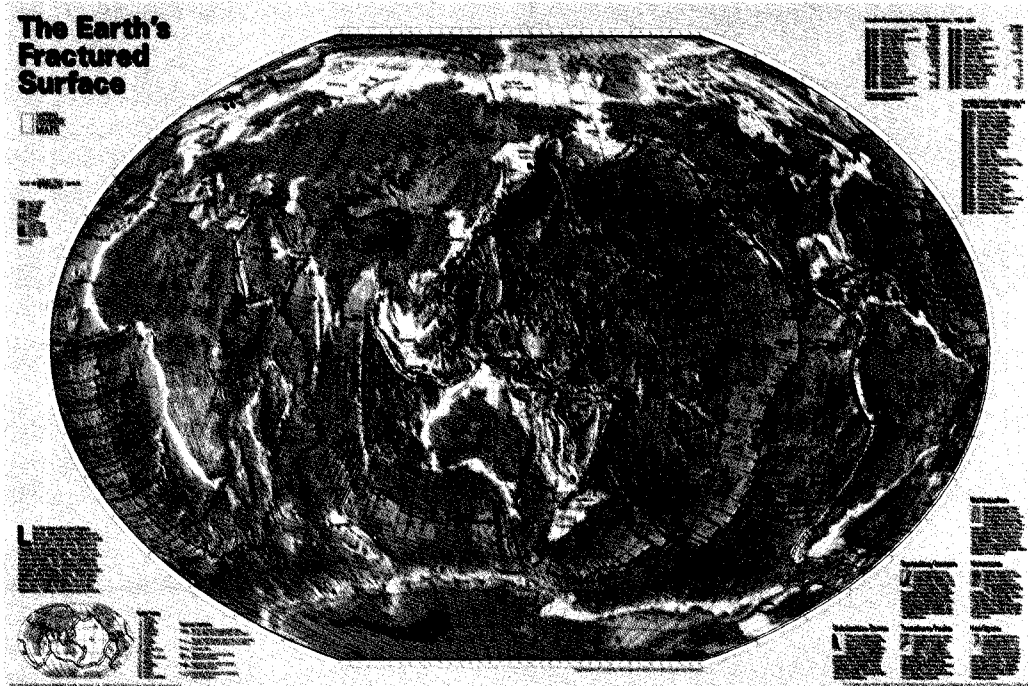


Рис. 2.21. Карта світу з зазначенням глобальних тектонічних розломів [95]

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

Другий і третій широтні пояси нафтогазонакопичення – басейни Перської і Мексиканської заток, Передкавказький, Туркменський, Бразильський, Західноафриканський басейни, узбережжя Індійського океану та Суецька затока. Крім широтних глобальних поясів нафтогазонакопичення, пов'язаних із околицями континентів, існують два меридіональних пояси. Один з них приурочений до активних околиць материків у східній частині Тихого океану і містить нафтогазоносні басейни бордерленду Каліфорнії, затоки Кука і Гуаякільської затоки. Район Каліфорнійського бордерленду є найбільшою областю на Тихоокеанському узбережжі США (рис. 2.22).



Рис. 2.22. Великий бар'єрний риф біля Каліфорнійського узбережжя США у Тихому океані (знімок з космосу NASA)

Тут виділяється ціла низка великих і дрібних нафтогазоносних басейнів. У складі акреційних споруд головну роль відіграють породи глибоководного походження. Бордерленд Каліфорнії – система підняття і западин, які складають підводну окраїну і берегові хребти Каліфорнії, а також фундамент у межах Великої Долини. У западинах накопичуються відклади потужністю близько 6 – 8 км молодими неогеновими, рідше еоцен-олігоценовими утвореннями тери-

генного або кременисто-теригенного складу. Наслідком активного тектонічного режиму стало різке скорочення віку нафтогазоносних відкладів і вони представлені лише верхньокрейдовими і кайнозойськими породами. За літературними оглядами Інституту океанології ім. П.П. Ширшова Російської Академії наук, на 01 січня 2006 року видобуток нафти на Каліфорнійському бордерленді склав 17,8 млн тонн нафти і понад 1 млрд м³ газу. На тихоокеанському узбережжі США, в районі Каліфорнійського бордерленду, не відкритими вважаються ще до 1,4 млрд тонн нафти та 200 млрд м³ газу.

До іншого, західного пояса, входять нафтогазоносні басейни складної в структурному відношенні зони переходу від Азійського континенту до Тихого океану. У цих поясах історично панує активний тектонічний режим, проявами якого були вулканізм, швидке занурення блоків земної кори, формування найбільших батолітів.

Всі ці глобальні тектонічні структури з 60-х років минулого століття дешифруються геологами на знімках з космосу. Сьогодні основні принципи аерокосмічних досліджень лягли в основу новітніх видів регіональних геологічних досліджень – створені карти Земної поверхні нового типу – космогеологічні, космо тектонічні, космогеодинамічні, на основі яких відкриті родовища корисних копалин [96].

Як показують останні дослідження знімків з космосу, чим вище взята точка зйомки, тим глибше і виразніше видно глибинну структуру будови земної кори. Через дальність зйомки не дешифруються дрібні наносні відклади, загальний погляд охоплює лише глобальні структури. Ця обставина має величезне значення, оскільки формування газогідратного покладу ґрунтується на виділенні газу з надр Землі саме з глобальних тектонічних розломів. У цьому зв'язку ми вважаємо цей факт важливою додатковою ознакою для пошуку родовищ газових гідратів.

У 2009 році при зануренні на озері Байкал глибоководного апарата «МИР» в зоні

тектонічного розлому з метою вивчення підводних виділень газу був виявлений шар газових гідратів у донних відкладах [97]. Вони виглядали як прозорий озерний лід без включень ґрунту, зверху поклад був прикритий донним піском. Примітно те, що виходи метану з донних відкладів озера Байкал були виявлені мандрівниками ще у XVII столітті. Потім це підтвердили дослідники Східно-Сибірського відділення Російського Імператорського Географічного товариства. Газові гідрати в осадовій товщі та грязьові вулкани на дні озера виявили лише спочатку XXI століття [98]. У цьому районі була виконана дрібномасштабна зйомка глибин, яка показала наявність тектонічного скидання. Глибина до дна склала від 1385 м з північно-західного боку розлому до 1435 м з південно-східної його сторони. Факел газу в цьому місці у жовтні 2005 року був заввишки понад 950 м. Ці факти були виявлені експедицією вчених, які займаються виконанням наукових програм, далеких від вивчення виходів метану, а саме функціонуванням всієї екосистеми озера Байкал [97].

З космічних знімків стало відомо, що Кавказ та Середня Азія розсічені найбільшими тектонічними порушеннями, до яких приурочені родовища нафти і газу, включаючи Бакинський басейн. На жаль, ці розломи були виявлені вже набагато пізніше, ніж почали добувати в цих регіонах нафту та газ. Така картина характерна й багатьом вугільним родовищам, які приурочені до гігантських глибинних тріщин, а на перерізах великих розломів сьогодні розробляють великі родовища металевих руд.

У зонах тектонічних порушень підвищена проникність гірських порід, їм характерні ділянки з пониженим гірським тиском, і зрозуміло, що в цих зонах створена сприятлива обстановка для проникнення магми з усіма попутними продуктами метасоматозу та гідротермальної діяльності. А оскільки газовий гідрат утворюється при певних температурах і тиску шляхом впровадження молекули газу в молекулу води, то і родовища, виявлені на Землі, як прави-

ло, приурочені до цих зон. Цей факт підтверджується науковими дослідженнями останніх 30-ти років, що ведуться у цьому напрямі [92, 93, 99 – 101].

ВАТ «Дальморнафтогеофізика» на глибинах Берингового моря від 600 до 2600 м регіональною сейсморозвідкою виявлено зони поширення газових гідратів площею до 1600 км². Основна їх частина приурочена до континентального схилу. Поклади зосереджені в пухких неконсолідованих осадових відкладах. На глибині понад 3500 м сейсмічною розвідкою виявлені скупчення покладів близько 26 трлн м³. Дані геофізиків були підтвержені результатами глибоководного буріння. У 1987 році у Беринговому морі була пробурена свердловина №185, гирло якої знаходилося на глибині 2110 м, там був розкритий 15-метровий поклад на глибині 610 м від дна моря [102].

Російським інститутом проблем нафти і газу РАН досліджуються процеси формування та генезису нафтогазоносних покладів [103]. В умовах підвищених температур ($T > 350$ °C) і тисків під екраном серпентинітів фундаменту Охотського моря відбувається накопичення метану та його гомологів: етану, пропану, бутану, гексану та інших і створюється автоклавна ситуація. Таким чином там же і формуються усі компоненти нафти. Висока сейсмічна активність та високий поровий тиск призводять до порушення цілісності екрану фундаменту серпентинітових шарів у осередкових зонах землетрусів. Оскільки флюїди концентруються у стислому вигляді, поровий тиск у зонах високої акумуляції флюїдів постійно збільшується і вуглеводневі екструзії та інтрузії мігрують по зсувних розломах, зонах тріщинуватості та розсланцювання в товщу осадових порід – у так звані осадові пастки призсувних прогинів. Цей висновок підтверджується роботами вчених-геофізиків [104 – 106].

За розрахунками цих авторів, по зсувному розлому постійно проходять хвильові енергетичні імпульси, які й формують ефект підвищеної енергетики, який і призводить до постійних виділень газу з надр

Землі. Коли ж флюїди долають зону високих температур (рис. 2.23), то їх газова складова, при потраплянні у певні термобаричні умови, переходить в стан газогідрату.

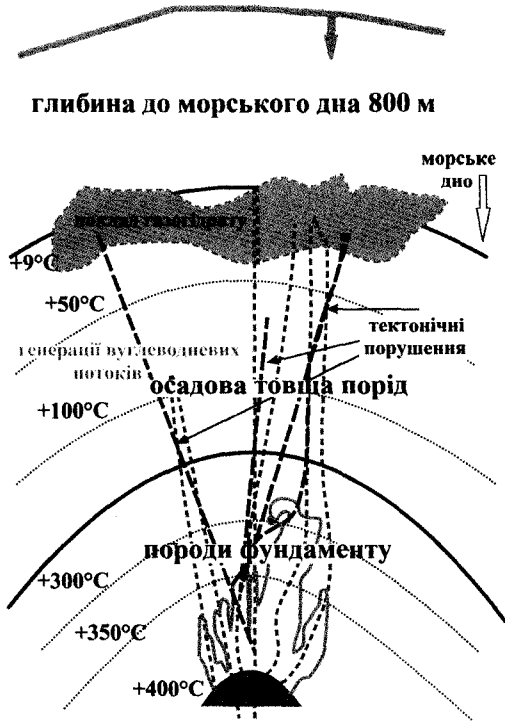


Рис. 2.23. Схема генерації газогідратного покладу

Як уже зазначалось, нафтові та газові родовища приурочені до зон розломів, зон переходу від континентів до океанічних западин, уздовж яких також часто йдуть найбільші тектонічні порушення. Всі розломи мають вимірну товщину і протяжність, які визначають за величиною деформованих порід. Розлом, що проходить через різні верстви літосфери, матиме різні типи гірських порід уздовж всієї своєї протяжності. Судячи з досліджень О.В. Равдонікаса, стік і розвантаження ендегенних флюїдів в Охотському морі постійно відбувається [105]. Це підтверджується найбільшими покладами нафти та газогідратів на східному схилі острова Сахалін і найбільш великими землетрусами з магнітудою $M = 7$

балів у цьому районі. Численні виміри вулканологами газів у районах виверження вулканів підтверджують постійні викиди метану з надр Землі. Відбір проб газів у серпні 2007 року, який був проведений через півгодини після землетрусу з магнітудою 6,7 балів за шкалою Ріхтера у м. Невельськ (Росія; у Південно-Сахалінську в цей момент був зафіксований поштовх силою 4,5 бали) показав, що під час землетрусу вміст метану в атмосфері значно збільшився та досягнув 28,1%.

Беручи до уваги вищевикладені природні процеси у сукупності, пропонується наступне:

- розглядати приуроченість родовищ нафти, газу, газоконденсату та газових гідратів осадкового чохла до тектонічних структур земної кори в аспекті додаткової ознаки у пошуку родовищ газових гідратів;
- класифікувати природні газогідратні родовища за типами, залежно від належності їх до різних тектонічних структур, умов залягання, речового складу вміщуючих порід;
- розробляти методи та технології видобутку газу з природних родовищ газогідратів згідно з відповідними типами даних родовищ і з урахуванням термобаричних умов їх рівноважного стану та гідродинамічної обстановки покладу.

2.2.3. Основні принципи положення до типізації газогідратних покладів

При розробці класифікації родовищ газових гідратів за типами було прийнято за основу те, що в осадкових пастках призовних прогинів при зниженні температурного середовища та за умов високого тиску відбувається формування газогідратних покладів (рис. 2.24) [107].

Оскільки газовий гідрат формується шляхом впровадження молекул газу в молекули води, то в основу розробки типів газогідратних родовищ нами було покладено принцип видів знаходження води у вміщуючих породах. А види знаходження води в породах, у свою чергу, залежать від структури вміщуючих порід.

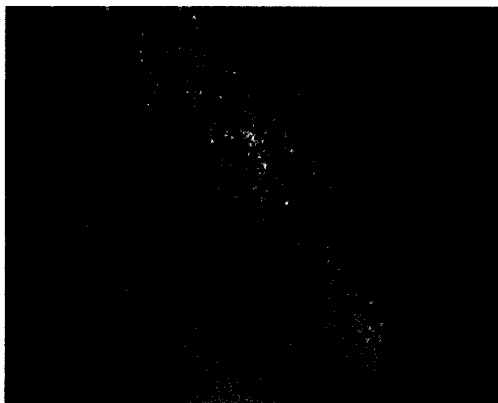


Рис. 2.24. Виділення газу з надр Землі
з утворенням газогідратного покладу [107]

Зіставляючи безліч взаємопідтверджуючих фактів генетичної схожості різних родовищ газових гідратів, пов'язуючи в єдину систему численні світові дослідження вулканологів, геофізиків, хіміків і фізиків, нами пропонується при розробці технологій видобутку газу з природних родовищ газових гідратів опиратися на геолого-структурні особливості, літологічний склад та фільтраційні властивості вміщуючих порід кожного конкретного родовища газогідратів.

Таким чином було виділено 5 типів газогідратних родовищ залежно від речовинного складу вміщуючих порід, геологічних структур і відповідно їх фільтраційних властивостей.

1 тип. Родовища газових гідратів, що являють собою суцільні поклади на дні морів та океанів, у зонах шельфу та западин, у зоні великих тектонічних порушень: уздовж скидів, зрушень, всередині грабенів. Це аморфні поклади газових гідратів у вигляді чистого льоду (рис. 2.25), що залягають як самостійні шари великої потужності (від 2 – 3 до 150 – 200 м). Для цих товщ проникність слід приймати близькою $1 \times 10^{-12} \text{ м}^2$, а при виборі технології розробки враховувати велику й інтенсивну питому газовіддачу покладу, що досягає 80 – 90%.

2 тип. Родовища газових гідратів у вигляді суцільних товщ з практично однорідних, дрібнозернистих структур масивів газових гідратів, що залягають у зонах шель-

фу та западин морів та океанів, переважно в пісках, перетертих крупнозернистих, роздрібнених катаклазітах, під дном, а також на континентах у зонах вічної мерзлоти в межах розломів (рис. 2.26). Це незцементовані або слабозцементовані теригенні відклади з надкапілярними поровими каналами з діаметром пор 0,5 – 2 мм. У розрахунках запасів і виборі технології розробки родовищ 2 типу слід приймати значення пористості у діапазоні величин 35 – 45%, а питома газовіддача сягатиме 50%.

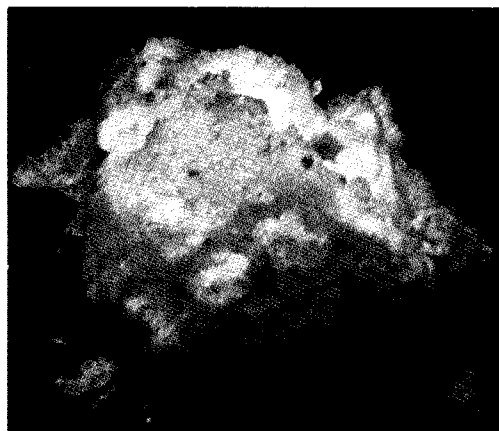


Рис. 2.25. Зразок газогідрату, отриманий штучним шляхом у лабораторії інноваційних технологій НГУ (1 тип за класифікацією НГУ)

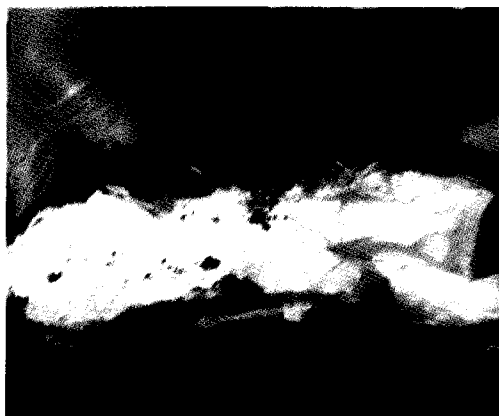


Рис. 2.26. Зразок газового гідрату у вигляді суцільної товщі, піднятий зі дна озера Байкал (2 тип за класифікацією НГУ). Фото сайту Російського географічного товариства

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

3 тип. Родовища газових гідратів, приурочені до сушіщаних і суглинистих відкладів, що мають капілярні пори 0,0002 – 0,5 мм, насичені газогідратом (рис. 2.27). Значення пористості знаходяться у межах 3 – 20%. Родовища можуть складати шаруваті відклади, що залягають під різними кутами падіння антиклінальних або синклінальних складок, що залягають під дном морів та океанів, а також можливі у зонах вічної мерзлоти у межах тектонічних порушень. У таких родовищах питома газовіддача становитиме не більше 10%.

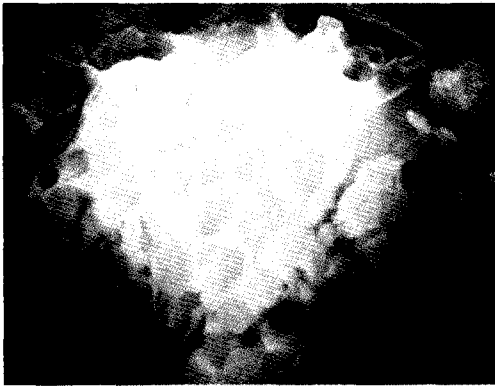


Рис. 2.27. Зразок газового гідрату з низьким показником газовіддачі (3 тип за класифікацією НГУ). Фото сайту «Око планети»

4 тип. Родовища газових гідратів в уламкових гірських породах брекчієвидних різновидів (рис. 2.28). Даний тип газогідратного покладу утворюється в різних геодинамічних умовах, характеризується досить різноманітною будовою вміщуючої товщі, утворюється на площинах зсуву масивів гірських порід під дном морів та океанів і в зонах вічної мерзлоти. Значення пористості та проникності будуть коливатися в широкому діапазоні, залежно від літологічних відмінностей вміщуючої товщі та тектонічної роздробленості.

5 тип. Родовища газових гідратів у вигляді жильних родовищ, сформованих у великих масивах магматичних гірських порід, уздовж скидів і зрушень. Відповідно, й газогідрати залягають у вигляді великих жил.

Вони мають змішану структуру – від брекчієвидної, дрібнозернистої, – до аморфної. Даний тип покладу залягає під дном морів та океанів, а також можливе знаходження газових гідратів і в зонах вічної мерзлоти. Іншими словами, у великих жилах, кавернах або печерах газовий гідрат буде залягати у вигляді покладу 1 типу, у вигляді чистого льоду з найвищими значеннями проникності та питомої газовіддачі. У міжжилних просторах, так званих окраїнних зонах тектонічних порушень, покладам газового гідрату будуть притаманні фільтраційні показники як третього, так і четвертого типів даної класифікації.



Рис. 2.28. Брекчієвидна структура газогідратного покладу. Зразок, піднятий зі дна озера Байкал (4 тип за класифікацією НГУ). Фото сайту Російського географічного товариства

Дана класифікація припускає подальші доповнення та коригування, враховуючи результати геологічних розвідок родовищ газових гідратів за результатами експедицій, які проводяться останнім часом у різних країнах.

Вважаємо за необхідне відзначити те, що користуючись поширеною у нафтовиків термінологією, кожен об'єкт слід розробляти «своєю сіткою свердловин». Сама природа не створює об'єкти розробки – їх виділяють фахівці, які розробляють конкретне родовище. Виходячи зі складу вміщуючих порід і геологічних структур, враховуючи їх фільтраційні властивості, необхідно починати з вибору об'єкта розробки родовища.

До об'єкта розробки може бути включено один, декілька або всі пласти родовища, якщо вони приурочені до одного типу родовищ, а потім прийнята одна технологія видобутку.

Виходячи з єдиних фільтраційних параметрів пласта, слід прийняти єдину систему розробки вибраного об'єкта. Під системою розробки, в даному випадку, розуміється сукупність взаємопов'язаних інженерних рішень, а саме: послідовність розбурювання газогідратного покладу, кількість, співвідношення і розташування видобувних свердловин і свердловин, що діють на пласт, кількість резервних свердловин, керування розробкою, охорону надр і навколишнього природного середовища.

2.3. Способи розробки родовищ газогідратів

Проаналізувавши світовий досвід у галузі існуючих та запатентованих технологій розробки газогідратних покладів, геолого-структурних особливостей їх залягання, зроблено дві нові принципові схеми, основані на встановлених особливостях стійкого стану та дисоціації газових гідратів, враховуючи можливість мінімального впливу процесу видобування метану на навколишнє природне середовище. Ґрунтуючись на цих принципових підходах, на практиці необхідно розробляти способи розробки родовищ газових гідратів безпосередньо для кожного покладу, враховуючи конкретні гірничо-геологічні умови та склад вміщуючого масиву порід.

Перший спосіб добування газу метану з газових гідратів донних відкладів [108] оснований на розчиненні верхнього шару скупчень газових гідратів водою з природною температурою водою. Пропонується безперервне отримання газу на великих глибинах з можливістю управління процесом дисоціації газових гідратів та з мінімальним негативним впливом на природну структуру донних порід, особливо пористу. Спосіб виключає порушення водного балансу покладу, оскільки при дисоціації вода

залишатиметься безпосередньо у пласті та буде займати порове середовище. Способом передбачено буріння свердловин кільцевою системою з улаштуванням центральної експлуатаційної газовідвідної свердловини з перфорацією у продуктивній зоні газогідратного пласта. Попередньо задається дебіт одержаного газу, визначається діапазон температур теплоносія, що подається, з урахуванням геолого-структурних особливостей покладу. Розкладання газогідратного покладу, згідно цієї схеми, здійснюється шляхом дії зустрічних теплових потоків з ідентичними параметрами у заданому діапазоні температур, контролюється дебіт одержаного газу та порівнюється з заданою величиною, а при відхиленні – регулюються параметри зустрічних потоків у заданому діапазоні температур.

Попередньо необхідно визначити та вивчити контури газогідратного родовища. Враховуючи гірничо-геологічні та термобаричні умови вибраного покладу, визначають діапазон температур і глибин розробки, а також дебіт одержуваного газу. Схема розробки наведена на рис. 2.29 й передбачає наступні кроки. З плавучої платформи, що знаходиться на поверхні моря, відомим способом бурять кущ кільцевих вертикальних нагнітально-зливних свердловин для циркуляції теплої морської води, що береться з верхніх шарів моря, з улаштуванням центральної експлуатаційної газовідвідної свердловини з перфорацією. На глибині покладу свердловини переходять у горизонтальну площину з наступним виходом до поверхні продуктивної зони газогідратного пласта з метою замикання її частини у замкнену циліндричну площину для теплового впливу (контур *ABCD*, рис. 2.29).

Теплоносієм заданої температури подається по нагнітально-зливних свердловинах, які призначені для циркуляції теплої морської води. По цих восьми свердловинах теплоносієм циркулюватиме назустріч один одному, що надасть змогу регулювати процес дисоціації газогідрату, з урахуванням можливості виникнення каталітичної реакції й робити його більш повільним у разі необхідності при заданих параметрах.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

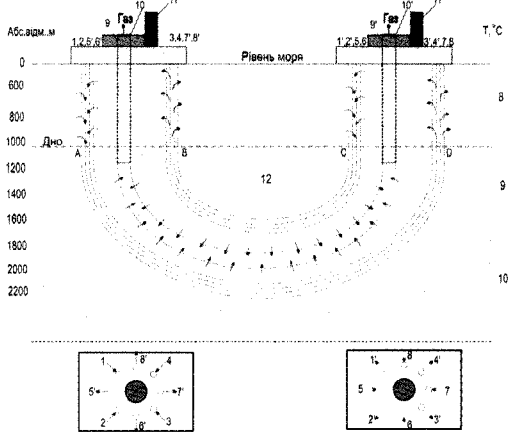


Рис. 2.29. Схема способу розробки газогідратного покладу: 1 – 8 – нагнітально-зливні свердловини для циркуляції теплої морської води, що береться з верхніх шарів моря; 9 – центральна експлуатаційна газовідвідна свердловина з перфорацією; 10 – газоприймальні установки на плаваючій платформі; 11 – установка з гідратоутворення; 12 – продуктивний поклад газового гідрату

При закачуванні теплоносія шляхом дії зустрічних теплових потоків з ідентичними параметрами у заданому діапазоні температур через куц нагнітально-зливних свердловин відбувається нагрівання продуктивної зони газогідратного пласта. Основним компонентом газового гідрату є метан та його гомологи. У результаті подачі тепла усередину кристалічної решітки газогідрату він розкладеться на вільний газ та воду. При цьому, шойно газ почне вивільнятися з продуктивної зони газогідратного пласта, відбудеться його затягування у центральну експлуатаційну газовідвідну свердловину з перфорацією, по якій він і підніматиметься до поверхні. Таким чином, з центральної експлуатаційної газовідвідної свердловини газ буде надходити до газоприймальних установок, що розташовані на плаваючих платформах.

У процесі видобутку безперервно контролюють дебіт одержаного газу та порівнюють його з заданою величиною. При відхиленні – регулюють параметри зустрічних потоків (швидкість або об'єм закачування

теплоносія), що дозволяє виконати кільцева система нагнітально-зливних свердловин.

Основним принципом, що лежить в основі даного методу, є підведення тепла до продуктивної зони газогідратного пласта, що викликає його дисоціацію за рахунок порушення фазової рівноваги в сторону повільного розкладання газогідрату на газ (метан та його гомологи) і воду, що особливо важливо для пористої структури донних морських відкладів, де стабільні параметри мають переважне значення. При цьому вода, що вивільнилася, залишиться на місці у покладі, а газ, що вивільнився, буде уловлюватися центральною експлуатаційною газовідвідною свердловиною з перфорацією та надходити на плаваючі платформи у газоприймальні установки.

Як відомо, дисоціація газових гідратів є екзотермічною каталітичною реакцією. Тому даний спосіб також дозволить використовувати тепло, яке виділяється при розкладанні газогідрату, що, відповідно, надасть можливість отримати керований процес при промислового видобутку природного газу з газогідратних покладів, що містяться у поруватому середовищі донних морських порід, шляхом регулювання закачування теплоносія. Як варіант, для подальшого транспортування газу пропонується утворювати газовий гідрат знову вже на поверхні, безпосередньо на платформі.

Другий спосіб передбачає закачування вуглекислого газу в природний газовий гідрат, з метою витіснення метану й утворення гідрату вуглекислого газу.

Дана технологія має наступні дві особливості:

- передбачає захоронення газу CO_2 , який є сильним парниковим газом, тобто даний спосіб допомагає боротися з глобальним потеплінням;

- CO_2 , що закачується в метановий гідрат, утворює гідрат вуглекислого газу з паралельним витісненням метану, що забезпечує цілісність порового середовища.

При цьому CO_2 -гідрат є стійкішою структурою у порівнянні з CH_4 -гідратом. Тобто

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

він менш схильний до коливань температури і тиску в оточуючому середовищі.

Таким чином, згідно такої схеми вирішується завдання вдосконалення способу видобутку природного газу метану з покладів газових гідратів у морському середовищі шляхом введення нових технологічних операцій та параметрів, досягається можливість видобутку метану пошарово з покладів газових гідратів на середніх і великих глибинах із забезпеченням контролю процесу заміщення природного газу метану на вуглекислий газ із значним зниженням нестабілізації покладу газового гідрату та негативного впливу на довкілля, росту продуктивності процесу, зменшення втрат метану при відкачуванні та вуглекислого газу при закачуванні в пласт гідрату, «цементації» морського дна за допомогою більш стабільних гідратів вуглекислого газу та сумісності пропонованої технології з сучасними технологіями буріння свердловин.

На рис. 2.30 схематично зображена технологія видобутку метану з природного гідрату за допомогою закачування в газогідратний вибій вуглекислого газу.

Спосіб здійснюється наступним чином: попередньо визначають висоту газогідратного пласта, а також його тиск і температуру. З плавучої платформи відомим способом бурять вертикальну свердловину 4 діаметром 400 мм на глибину 600 м з поверхні моря, що на 100 м глибше (нижче) поверхні дна Чорного моря; після цього в неї опускають внутрішній трубопровід 5 діаметром 200 мм. З резервуару 2 для CO_2 на платформі 3 викачують газ CO_2 об'ємом $18,84 \text{ м}^3$, який заповнює внутрішній трубопровід на всю його висоту зі швидкістю $0,002 \text{ м/с}$; температура закачуваного газу CO_2 становить $+10^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$), що на $1 - 3^\circ\text{C}$ вище температури газового гідрату на глибині моря $500 - 600 \text{ м}$; метановий гідрат розкладається і формується гідрат CO_2 шар за шаром. При розкладанні гідрату CH_4 , теоретично при 0°C , виділяється $2,2 \text{ кДж/моль}$ теплоти, що відповідає теплоті, яка поглинається при плавленні льоду. Саме ця теплота піде на утворення гідрату вуглекислого газу.

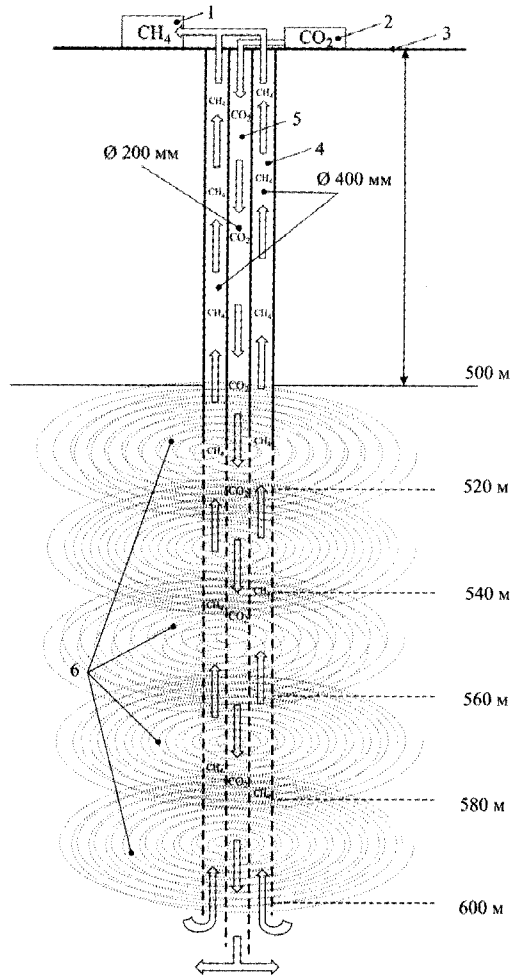


Рис. 2.30. Схема пошарового способу добування природного газу з формуванням гідрату вуглекислого газу (стрілками показано напрямки руху вуглекислого газу та метану по трубах): 1 – резервуар для метану; 2 – резервуар для вуглекислого газу; 3 – плавуча платформа; 4 – зовнішня труба; 5 – внутрішня труба; 6 – зони дисоціації природного гідрату

Згідно з існуючими даними, для утворення необхідно $1,1 \text{ кДж/моль}$ теплоти. Тобто заміщення метану вуглекислим газом буде вестись у відношенні $1:2$. У перерахунку на масу газів їх співвідношення буде наступним: $1 \text{ кг } CH_4 : 5,5 \text{ кг } CO_2$.

Утворення гідрату вуглекислого газу в недонасиченому розчині газу утворюватися

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

буде поступово: на поверхні мікробульбашок або на поверхні конденсату води в об'ємі газу починає розвиватися активний процес росту кристалів з формуванням великих скупчень гідрату. Метан звільнюється з природного гідрату і викачується по зовнішньому трубопроводу 4 зі швидкістю 0,004 м/с в резервуар для CH_4 1 на платформі 3. Через те, що температура у внутрішньому трубопроводі становить $+10^\circ C$ ($\pm 2^\circ C$), метан, який звільняється, не буде формувати гідрат метану, бо не будуть виконуватися температурні умови його утворення на даній глибині. Швидкість закачування вуглекислого газу та викачування метану із гідрату контролюється створюваним тиском та температурою в гідратному покладі. Відпрацювання гідратного покладу ведуть шарами знизу догори, оскільки це обумовлюється розміром зони дисоціації гідрату: за 100 діб радіус розкладання становитиме 3,5 м від стінки свердловини.

Процес заміщення здійснюють одночасно (паралельно). В цей час формується гідрат вуглекислого газу радіусом 3,5 м від стінки свердловини за 100 діб.

Після формування першого шару гідрату вуглекислого газу та викачування з цього шару метану на глибині 600 м трубопровід підіймають на висоту першого шару і починають відпрацювання наступного шару природного гідрату на вказану висоту. Наступні шари відробляють таким же чином як попередні аж до самої поверхні дна Чорного моря. Після відробки всіх шарів, на відстані 7 м від відробленого простору бурять наступну свердловину і процес видобування CH_4 починають знову за аналогією.

Дестабілізація природного гідрату знижується з урахуванням можливості варіювання тиску в пласті гідрату і температури закачуваного вуглекислого газу, що дозволяє контролювати швидкість заміни й об'єм газу, який подається. Тому при експериментальних дослідженнях були розроблені наступні робочі технологічні параметри:

Тиск у свердловині $P \approx 4 - 4,5$ МПа.

Температура закачуваного $CO_2 = +10^\circ C$ ($\pm 2^\circ C$).

В'язкість газу CO_2 $\mu_{CO_2} = 137 \cdot 10^{-7}$ Па·с.

В'язкість газу CH_4 $\mu_{CH_4} = 104 \cdot 10^{-7}$ Па·с.

Густина CO_2 при $P = 4$ МПа становить $\rho_{CO_2} = 74,84$ кг/м³.

Густина CH_4 при $P = 4$ МПа становить $\rho_{CH_4} = 27,21$ кг/м³.

2.4. Висновки

Проведено аналіз геолого-геофізичних даних, літературних матеріалів закордонних та вітчизняних вчених, які стосувалися північно-західного (перший досліджуваний район) та Керченсько-Феодосійського (другий досліджуваний район) шельфів акваторії Чорного моря. Наявні теоретичні розробки українських вчених і фактичні дані, отримані ними в ході вивчення газогідратів Чорного моря, підтверджують доцільність проведення комплексних досліджень з метою запровадження технологій практичного видобутку метану із газогідратів Чорного моря для потреб економіки України.

Виявлено, що струменеві метанові газоділення широко поширені в Чорному морі. З плошадок до глибини 250 м метан може досягати поверхні і надходити в атмосферу. На великих глибинах за відсутності природних катаклізмів струмені метану розчиняються у водній товщі. Наявність холодних сипів в зоні нестійкості газоподібної форми метану на глибинах понад 750 м свідчить про існування нестационарних умов у донних відкладеннях і водному середовищі відносно температури і тиску.

Проаналізовано геологічну будову районів розповсюдження та геофізичні характеристики осадової товщі в районах приповерхневого залягання газогідратів у межах північно-західного і Прикерченського шельфу Чорного моря. Виявлена низка позитивних критеріїв нафтогазоносності: великі товщини осадових літолого-стратиграфічних комплексів, широка фаціальна та формаційна розмаїтість, наявність колекторів і покришок у теригенних і карбонатних відкладах.

2. ГАЗОВІ ГІДРАТИ ТА ГЕОЛОГІЯ ЧОРНОГО МОРЯ

На основі аналізу розповсюдження газогідратних покладів у природі встановлені генетичні закономірності та, враховуючи порове середовище, розроблена класифікація родовищ газових гідратів за геолого-структурними ознаками, відповідно до їх генезису та літологічного складу порід, що їх вміщують.

Розглянуто основні принципи положення за способами розробки газогідратних покладів. Запропоновано, на думку авторів, найбільш доцільні способи видобутку метану з родовищ газових гідратів.

За одним способом, введенням нових технологічних операцій та параметрів, досягається можливість безперервного отримання газу на великих глибинах. Дисоціація газових гідратів відбувається зі зниженням негативного впливу на природну структуру донних порід, особливо пористу. За запропонованим способом виключається порушення водного балансу покладу і, за раху-

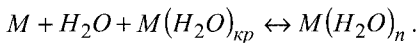
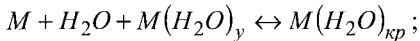
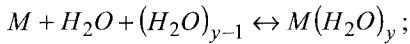
нок цього, зростає сумарна продуктивність процесу в цілому.

За іншим способом пропонується заміщення метану в газогідраті вуглекислим газом. Процес заміщення пропонується здійснювати одночасним формуванням гідрату вуглекислого газу. Видобуток метану відбувається пошарово з покладів газових гідратів на середніх і великих глибинах. При цьому способі забезпечується контроль процесу заміщення природного газу метану на вуглекислий газ та відбувається мінімальна дестабілізація покладу газового гідрату. Такий підхід мінімізує негативний вплив на довкілля, оскільки відбувається «цементация» морського дна за допомогою більш стабільних гідратів вуглекислого газу та утилізується вуглекислий газ з атмосфери, який надає там парникового ефекту. Також продуктивність процесу підвищується за рахунок зменшення втрат на відкачування метану, оскільки він надходить під тиском.

3.1. Теоретичне обґрунтування способів отримання штучних газових гідратів

3.1.1. Вивченість питань фазових переходів при гідратуванні на сучасному етапі

У роботах Vysniaukas і Bishnoi [109, 110] запропоновано молекулярно-дифузійну модель зародкоутворення і росту газових гідратів. Згідно з даною моделлю передбачається, що частина молекул води створює за допомогою водневих зв'язків скелетні льодоподібні структури. Неполарні молекули газу розчиняються у воді та, займаючи порожнини, що утворилися у водних структурах, взаємодіють з молекулами води і координують їх. Механізм групування молекул води являє собою низку послідовних етапів, що мистять взаємодію мономерів води з початковими угрупованнями:



У роботі [111] пропонується модель молекулярно-коагуляційного механізму утворення і росту кристалів газогідрату (рис. 3.1), яка має три етапи. На першому – зародження і формування скупчень молекул води, винятково важливий стан води, наявність в її об'ємі асоціантів, близьких за структурою газогідрату. У воді об'єднуються мономерні *1* й існують об'єми впорядкованої структурованої «кристалічної» води, що являють собою нестійкі скупчення *3*, які можуть вступати в контакт з молекулою гідратоутворювача *2*.

Початок гідратування можна розглядати як перехід від точки рівноваги сил до області, в якій переважають орієнтовані сили взаємного тяжіння молекул над руйнівними силами теплового руху молекул, що перешкоджають їх взаємній орієнтації. На другому етапі відбувається ріст скупчень

води з молекулами гідратоутворювача *3* (кластерів) до критичних розмірів *4* (клатратів). Процес здійснюється одночасно двома шляхами:

– до початкових скупчень води з молекулами газу *3* додаються молекули гідратоутворювача *2* і мономерні *1* (молекулярний механізм росту);

– скупчення води з молекулами газу взаємодіють з аналогічними структурами (коагуляційний механізм росту).

У переохолодженій системі (метастабільній), яка містить воду та гідратоутворюючий агент, мається велика кількість субмікроскопічних зародків, які до настання видимої кристалізації знаходяться у кінетичній рівновазі з рідкою фазою.

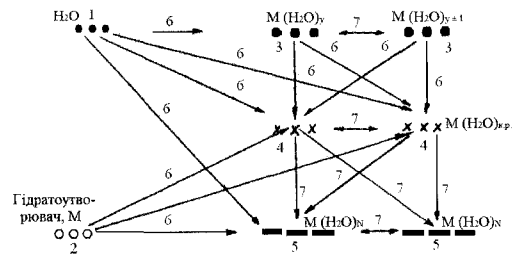


Рис. 3.1. Схема моделі молекулярно-коагуляційного механізму утворення та росту газового гідрату: *1* – молекули води (мономерні); *2* – гідратоутворювач (газ, рідина); *3* – скупчення молекул води (кластери); *4* – кластери, що містять молекули гідратоутворювача (клатрати); *5* – газогідрати; *6* – молекулярний механізм утворення та росту газогідрату; *7* – коагуляційний механізм утворення та росту газогідрату

Візуальні спостереження показали, що переохолоджена рідка фаза володіє ефектом світлорозсіювання з моменту виникнення зародків, інтенсивність якого протягом індукційного періоду безперервно росте [112 – 114]. До кінця цього періоду інтенсивність світлорозсіювання досягає максимуму, після чого падає в міру утворення газових гідратів й освітлення розчину [114]. Це є доказом того, що переохолоджена рідка фаза є гетерогенною системою, а прихований період кристалізації означає час, протягом якого відбувається укрупнення частинок

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’СМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

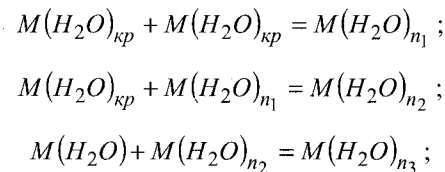
дисперсної фази до втрати ними кінетичної стійкості. Отже, індукційний час затримки зародження, тобто час, необхідний для утворення першого спостережуваного ядра гідрату, свідчить про можливість існування коагуляційного механізму взаємодії.

На основі молекулярно-коагуляційного механізму можна пояснити експериментальні дані, згідно з якими при малих переохолодженнях (пересиченнях) швидкість гідратуутворення менша, ніж швидкість абсорбції, а при великих – навпаки [115]. При малих пересиченнях працює в основному молекулярний механізм росту, який лімітується дифузійним процесом абсорбції. Зі збільшенням рівня переохолодження разом з молекулярно-дифузійним ростом стає можливим ріст кристала в результаті приєднання до нього цілих груп певним чином орієнтованих молекул, розміри яких можуть коливатися у широкому інтервалі – від тривимірних зародків до мікроскопічних розмірів [116].

При цьому утворюються кластери критичних розмірів (клатрати) і прискорюється ріст клатратів, що мають розміри більші за критичні. Подальше пересичення призводить до посилення ролі коагуляційного механізму внаслідок утворення великої кількості первинних зародків.

Як тільки утворюється стабільний зародок критичного розміру 4, починається третій етап – ріст кристала газогідрату за необоротним законом шляхом додавання водних мономерів 1 і молекул 2 до кристала 5, що росте, а також шляхом об’єднання частинок одна з одною внаслідок наявності електростатичних, молекулярних і структурних сил на межі «частинка – рідина».

На стадії росту газогідратів (третій етап) можливі наступні взаємодії, що описуються схемами коагуляційних рівнянь:



$$\begin{aligned} M(H_2O)_{n_1} + M(H_2O)_{n_2} + \\ + M(H_2O)_{n_3} &= M(H_2O)_N. \end{aligned}$$

Коагуляційний механізм росту частинок газогідратів описується інтегродиференціальним рівнянням [111, 117]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(v_1, t)}{\partial t} + \text{div} v[(\vec{u}) \cdot \varphi(v_1, t)] = \\ = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v_1 - v, t) \cdot \varphi(v_1 - v, t) \times \\ \times \varphi(v_1, t) \cdot d \cdot v_1 - \varphi(v, t) \times \\ \times \int_0^\infty \beta(v, v_1) \cdot \varphi(v_1, t) \cdot d \cdot v_1 + \\ + \int_0^\infty \gamma(v, v_1) \cdot \varphi(v_1, t) \cdot d \cdot v_1 - \\ - \frac{\varphi(v_1, t)}{v} \cdot \int_0^v v_1 \cdot \gamma(v_1, v) \cdot d \cdot v_1, \end{aligned}$$

де $\varphi(v, t)$ – кількість газових гідратів в одиничному інтервалі об’ємів, що припадають на одиницю простору;

$\beta(v, v_1)$ – частота парних зіткнень в одиниці об’єму;

$\gamma(v, v_1)$ – щільність розподілу частинок об’єму v , що утворилися в одиницю часу в результаті руйнування частинки об’ємом v_1 ;

u – швидкість переміщення частинок.

Крім укрупнення частинок, що стикаються, у системі відбувається руйнування газогідратів внаслідок сильної взаємодії частинок одна з одною лопатями мішалки, стінками реактора, а також у результаті досягнення критичних розмірів газогідрату з подальшим їх самочинним розпадом.

Утворенню зародків сприяє навіть порівняно слабкий рух переохолодженого розчину [118]. Проте й досі немає однозначної теорії, що пояснює вплив руху середовища на утворення зародків. Швидкість росту кристалів гідратів також залежить від інтенсивності перемішування. Так, при малих швидкостях обертання мішалки переважає дифузійний вплив, і швидкість росту крис-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВИДІЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

талів збільшується з підвищенням оборотів мішалки. Проте при збільшенні швидкості понад деяке число оборотів швидкість росту кристалів знижується. Тому повинна існувати область оптимальних значень витрати потужності на перемішування, при яких швидкість процесу гідратоутворення матиме максимальне значення. Цей висновок підтверджується експериментальними даними, наведеними у роботах [119, 120].

З моделі молекулярно-коагуляційного механізму утворення і росту газових гідратів випливає, що включення молекул гідратоутворювача в молекулярні решітки кристалу, що формується, підкоряється загальним закономірностям протікання гетерогенних (хімічних) реакцій, а саме: ефективністю зіткнень молекул агента і води, молекул агента й мікроутворень нової твердої фази, а також останніх одна з одною. У двофазній (вода – агент) системі, що знаходиться у стані переохолодження, з'являються зародки нової твердої фази. При цьому нова фаза є своєрідним каталізатором процесу перетворення рідкої фази у тверду, а сам процес можна розглядати як автокаталітичний [121].

Оскільки молекули газу входять у великі комплекси нової фази, то внутрішні молекули не стикаються з молекулами початкової фази, і процес йде на межі двох фаз. У цих умовах розрахунок швидкості процесу здійснюють за формулою, аналогічною закону діючих мас [121, 122]:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_1 = K \cdot r^v \cdot (1-r)^v,$$

де K – константа процесу;

$v = 2/3$ при сферичній формі утворення кристалогідрату; у разі розгалуженої поверхні нової фази $v \rightarrow 1$ (гомогенний процес).

Проте, крім процесу прямого перетворення, у системі повинен спостерігатися процес, що призводить до самозбудження метастабільної системи (автогенезис), який відбувається зі швидкістю [121, 122]:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_2 = K \cdot \left(\frac{dr}{dt}\right)^v \cdot t \cdot (1-r)^v. \quad (3.10)$$

Повна швидкість гетерогенного процесу описується наступним чином:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dr}{dt}\right) &= \left(\frac{dr}{dt}\right)_1 + \left(\frac{dr}{dt}\right)_2 = \\ &= K \cdot \left(r \cdot v + \left(\frac{dr}{dt}\right)^v \cdot t \right) \cdot (1-r)^v. \end{aligned} \quad (3.1)$$

З рівняння (3.1) виходить загальний закон кінетики гідратоутворення, який охоплює як гетерогенні (3.2):

$$\frac{t}{g} = - \frac{\left(\frac{1}{rv}\right) \cdot [1 - (1-r)^{1-v}]}{(1-r)}, \quad (3.2),$$

так і гомогенні процеси:

$$\frac{t}{g} = - \left(\frac{1}{r}\right) \cdot \ln(1-r). \quad (3.3)$$

Теоретичні криві фазових перетворень при гідратоутворенні, побудовані на основі рівнянь (3.2) та (3.3), наведено на рис. 3.2. При $t < g$ процес не йде, система знаходиться у метастабільному стані, який продовжується до $t = g$. За час $t = 1,4 g$ 50% агента переходить у тверду фазу, 80% – через $t = 2$ і так далі.

З рівняння (3.1) випливає, що у ході процесу виникає особлива точка на осі часу, в якій швидкість процесу змінюється стрибком. Від моменту, коли система приведена до стану, в якому можливе її перетворення до моменту стрибка, швидкість процесу фактично дорівнює нулю. У момент стрибка швидкість процесу максимальна і визначається співвідношенням [121]:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{\max} = \frac{2}{g}.$$

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

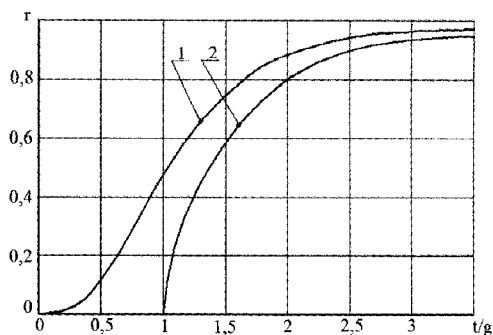


Рис. 3.2. Теоретичні криві фазових перетворень, розраховані за рівняннями 3.2 (крива 1) та 3.3 (крива 2)

Таким чином, на рис. 3.2 наведено універсальні криві для всіх гомо- та гетерогенних процесів гідратуутворення. Всі реально спостережувані криві відрізнятяться лише масштабами. Що стосується масштабу по осі ординат, то він визначається відносною величиною зміни кількості агента.

Розглянутий процес володіє періодом індукції g , отже, не є мономолекулярним. Проте на кінцевій стадії він все ж таки переходить у псевдомолекулярний.

При взаємодії частинок розміром у декілька мікрон і менше не можна нехтувати електростатичними і молекулярними силами [123 – 125]. Газові гідрати, як і частинки льоду, мають позитивний електростатичний потенціал на межі з водою, що дорівнює $\psi = 0,1 - 0,2$ В [126]. У роботі [123] зроблено спробу проаналізувати вплив на кінетику процесу утворення газових гідратів наявності подвійного електричного шару (ДЕШ) на межі «частинка – вода».

Енергію взаємодії, обумовлену дією сил Ван-дер-Ваальса, для випадку зближення двох частинок порівняльних розмірів r на відстані h , розраховують за формулою [124, 125]:

$$U_m = -\frac{A \cdot r}{12 \cdot h}$$

Для випадку частинок незрівняних розмірів енергію взаємодії розраховують так:

$$U_m = -\frac{A \cdot r}{6 \cdot h}$$

де A – складна константа міжмолекулярного тяжіння Гамакера, залежна від кількості молекул в одиниці об’єму взаємодіючих фаз, їх поляризації й енергії іонізації; величина A тим менше, чим ближче за природою взаємодіючі фази – дисперсна фаза і дисперсне середовище. Для системи «діелектрик – вода» $A = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж [124].

Ефективно взаємодіяти одна з одною можуть частинки розміром менше 10^8 м. Збільшення розміру частинок призводить до різкого зростання енергетичного бар’єру, і коагуляційний ріст газових гідратів у цьому діапазоні розмірів відбуватися не може. Одночасно збільшується глибина вторинного мінімуму і для частинок розміром 10^{-7} м і більше спостерігається дальня взаємодія. При цьому дві частинки не можуть ні розійтися, ні наблизитися впритул і здійснюють сумісний броунівський рух. До цієї пари можуть приєднуватися інші частинки і можливе утворення складних структур, що знаходяться в коагуляційній рівновазі.

Швидкість коагуляції крупних частинок з дрібними більше швидкості взаємної коагуляції дрібних частинок. Уведення полярних добавок до системи викликає стиснення дифузної частини іонного шару межі «газовий гідрат – електроліт», зменшує величину ψ -потенціалу [124, 126] і знижує енергетичний бар’єр відштовхування. Зменшення ψ -потенціалу призводить до можливості безбар’єрної коагуляції частинок.

Результати дослідження залежності швидкості коагуляції від концентрації електроліту показують, що якщо вона мала, то швидкість коагуляції дорівнює нулю, тобто система стійка. Далі, в певному діапазоні концентрацій спостерігається швидке зростання швидкості коагуляції до деякої величини (повільна коагуляція), що не змінюється з подальшим збільшенням концентрації (швидка коагуляція) [127].

На поверхні газових гідратів як ліофільної поверхні існує шар гідрату, який викли-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

кає додатковий розклинюючий тиск (структурна складова) [124, 125], радіус дії якої може бути більше або менше подвійного електричного шару. При зближенні частинок шари перекриваються, зростає осмотичний тиск, а з ним тиск відштовхування, що запобігає коагуляції. Для підвищення ефективності процесу утворення газових гідратів технологічно вводити в систему ПАР, яка адсорбується на поверхні частинки й зменшує структурну складову розклинювального тиску. Доцільно вводити такі ПАР, які не тільки б ослабили відштовхування, обумовлене структурним чинником, але й одночасно понизили величину потенціалу на межі «частинка – розчин», тобто величину електростатичного чинника. Цей висновок добре узгоджується з результатами роботи [128].

З метою теоретичного обґрунтування способів отримання штучних газових гідратів дуже важливим є встановлення фазових переходів і фазових рівноваг газогідратів. Більша частина теорії фазових переходів ґрунтується на правилі фаз Гіббса:

$$F = 2 + N - p,$$

де F – кількість ступенів свободи;

N – кількість компонентів;

p – кількість фаз.

Приклад його використання полягає в наступному: один компонент, що існує у двох фазах, має один ступінь свободи. Це означає, що є одна незалежна змінна. Як тільки одна змінна фіксована, всі інші зафіксовані також. Наприклад, один компонент, який існує у вигляді пари і рідини має один ступінь свободи. Якщо температура вказана, то ступінь свободи буде нульовим – тиск фіксується. Цей тиск називається тиском пари.

Деякі загальні зауваження про фази корисні для розробки фазових діаграм. Гази завжди змішуються. Таким чином, система, незалежно від кількості компонентів, не може мати двох фаз пари. Чистий компонент має тільки одну рідку фазу. Таким чином, один компонент не може проявляти незмішуваність фаз. Бінарні та багатоком-

понентні системи можуть і проявляють незмішувані фази. Наприклад, з загального досвіду відомо, що нафта і вода не змішуються. Критичною точкою є точка, в якій властивості співіснуючих фаз стають однаковими. Критичні точки існують, коли пара і рідина знаходяться в рівновазі, і коли дві рідини знаходяться в рівновазі. Інша поширена критична точка виникає тоді, коли дві фази стають критичними в присутності третьої фази. Ці точки називаються трифазовими критичними точками.

Крім того, теоретично можливо для трьох фаз одночасно стати критичними (наприклад, газу і двох рідин). Така точка називається потрійною критичною точкою.

З іншого боку, чистий компонент може мати більше однієї твердої фази. Наприклад, сірка складається з двох твердих форм: ромбічної та моноклінної. Вуглець також проявляється в трьох твердих фазах: загальній фазі алмазу і графіту, а також недавно виявленої фази у вигляді кулі. Вода має багато різних твердих форм (позначається лід I, лід II і т.д.), але більшість з них проявляється в екстремальних умовах (тобто при дуже високому тиску).

Для чистого компонента системи нас цікавить тільки діаграма тиску і температури. Перше правило фазових діаграм відноситься до однокомпонентної системи, існуючої в одній фазі. Правило фаз ($N = 1$ і $p = 1$) говорить, що є два ступені свободи. Тому:

1. Однокомпонентна система в одній фазі займає певну область на площині тиску і температури.

Це призводить до другого правила. Правило фаз для одного компонента системи ($N = 1$) і двох фаз у рівновазі ($p = 2$) показує, що є один ступінь свободи.

2. Для однокомпонентної системи точка, де дві фази знаходяться в рівновазі, відповідає точці на кривій тиску і температури.

Крива, де пара і рідина знаходяться в рівновазі, називається кривою пари тиску. Якщо компонент не розкладається, ця крива закінчується в критичній точці. Крива «тверде тіло – рідина» називається кривою пла-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

влення і крива «газ – тверде тіло» називається кривою сублімації.

Ці криві пов’язують різні однофазові області. Наприклад, область пари лежить при тиску менше і температурі вище кривої тиску пари, і при температурі вище і тиску менше, ніж крива сублімації.

Наступне правило виникає за наявності трьох фаз у рівновазі. У цьому випадку правило фаз говорить, що ступінь свободи є нульовим. Таким чином, це фіксована точка в площині тиск-температура і називається потрійною точкою. Розташування потрійної точки знаходиться на перетині двох фаз.

3. Три двофазові локуси перетинаються у потрійній точці, де три фази знаходяться у рівновазі.

Як наслідок, виникає правило 3: криві тиску пари, плавлення і сублімації перетинаються в потрійній точці «пара – рідина – тверде тіло». Це найбільш поширена потрійна точка, але за умови існування кількох твердих речовин можуть бути й інші потрійні точки. Тим не менш, не може бути однокомпонентної рідини «рідина – рідина – пара» у потрійній точці, оскільки, як було зазначено раніше, дві рідкі фази не можуть існувати в чистому компоненті.

Критичні точки компонентів, знайдених у природному газі, наведено в табл. 3.1 [129]. У цій таблиці також перераховані «пара – рідина – тверде тіло» потрійні точки для цих речовин. Критичні точки для чистого компонента досить добре відомі, бо критична точка є важливим параметром у співвідношенні властивостей рідини.

Розглянемо систему «метан + вода». Однією з небагатьох систем, яка не відповідає класифікації Скотта Ван Конінберга [130] є система «метан + вода», оскільки критична точка метану знаходиться при такій низькій температурі, що метан багатий рідиною, не може утворюватись за присутності рідкої води. Діаграма «тиск – температура» для цієї системи показана на рис. 3.3. Крива тиску парів метану знаходиться при такій низькій температурі, що вона не включена. За діаграмою «тиск – температура», а також з деяких додаткових відомостей про склад фаз

можна побудувати діаграму «тиск – склад» при +10°C (50°F).

Таблиця 3.1. Критичні та потрійні точки загальних компонентів природного газу

Компонент	Потрійна точка		Критична точка	
	Температура, К	Тиск, МПа	Температура, К	Тиск, МПа
Вода	273,16	$6,12 \cdot 10^{-4}$	647,3	22,06
Метан	90,70	0,0117	190,6	4,60
Етан	91,70	$1,1 \cdot 10^{-6}$	305,4	4,88
Пропан	85,50	$1,69 \cdot 10^{-10}$	369,8	4,25
n – бутан	134,70	$4 \cdot 10^{-7}$	425,2	3,80
Ізобутан	113,50	$1,95 \cdot 10^{-6}$	407,7	3,65
Вуглекислий газ	216,70	0,518	304,2	7,383
Сірководень	187,70	0,0232	373,4	8,963
Азот	63,10	0,0125	126,2	3,39

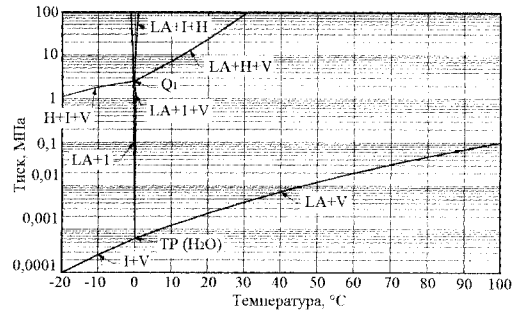


Рис. 3.3. Діаграма «тиск – температура» для системи «метан + вода»

При +10°C метан не рідкий і, отже, жоден з локусів не перетинає вісь чистого метану. Тобто немає можливості рівноваги між двома фазами, що складаються з чистого метану. З іншого боку, тиск парів води при температурі +10°C складає 1,23 кПа.

Змінна тисків відрізняється на кілька порядків, тому є раціональним використання кіло- і мегапаскалів. Крім того, з існуючих даних відомо, що тиск гідратів при цій температурі становить 7,25 МПа. На основі

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

цієї інформації та правил, наведених раніше, можна побудувати діаграму (рис. 3.4). У трифазовій точці (гідрат + пара + водна рідина) пара, по суті, є чистим метаном і водна фаза – майже чиста вода. Склад цих фаз наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Умови формування газового гідрату для метану

Температура, °С	Тиск, МПа	Фази	Склад, моль %		
			Рідкий	Пара	Газогідрат
0,0	2,60	LA-H-V	0,10	0,027	14,1
2,5	3,31	LA-H-V	0,12	0,026	14,2
5,0	4,26	LA-H-V	0,14	0,026	14,3
7,5	5,53	LA-H-V	0,16	0,025	14,4
10,0	7,25	LA-H-V	0,18	0,024	14,4
12,5	9,59	LA-H-V	0,21	0,024	14,5
15,0	12,79	LA-H-V	0,24	0,025	14,5
17,5	17,22	LA-H-V	0,27	0,025	14,5
20,0	23,40	LA-H-V	0,30	0,027	14,6
22,5	32,00	LA-H-V	0,34	0,028	14,6
25,0	44,10	LA-H-V	0,37	0,029	14,7
27,5	61,30	LA-H-V	0,41	0,029	14,7
0,0	2,60	LA-H-V	0,10	0,027	14,1

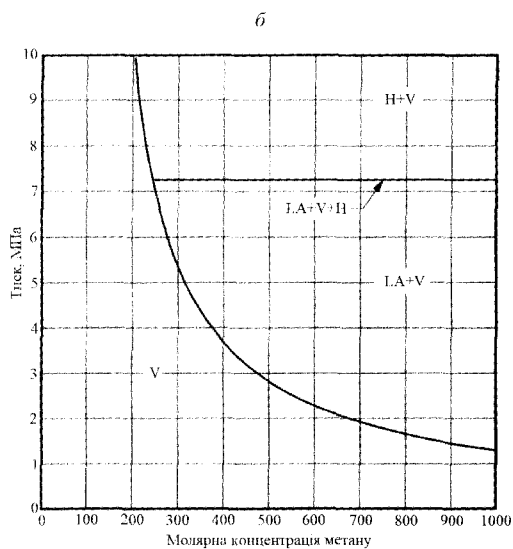
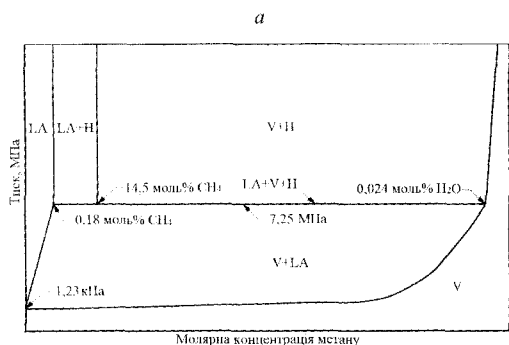


Рис. 3.4. Діаграма «тиск – склад» для метану і води при +10°C (а); діаграма «тиск – склад» для води і метану при +10°C (б)

З фазової діаграми можемо зробити кілька висновків. Розглянемо еквівалентну суміш молярної суміші метану та води при +10°C і 10 МПа. Згідно діаграми, ця суміш існує в двох фазах: (1) – гідрат і (2) – пара. Іншими словами, гідрат існує без присутності вільної води.

Далі розглянемо суміш з малим вмістом метану, скажімо, 0,1 моль%. При цій концентрації не вистачає метану для утворення гідрату. Весь метан залишається у водному розчині незалежно від тиску. На даний момент вважається, що газ знаходиться у рівновазі з гідратами при 245 мг/кг. Таким чином, будь-яка суміш метану та води при концентрації води менше ніж 245 мг/кг буде гідратом при тиску більше 7,25 МПа. Наприклад, суміш, яка містить 215 мг/кг води, не утворить гідрат до 9 МПа.

На рис. 3.4 наведено співставлення діаграми «тиск – склад» для суміші «метан + вода», що демонструє так звану «діаграму фазового аргументу» необхідної кількості вільної води для формування гідратів. Наприклад, поставимо питання: які фази існують для еквімолярної суміші «метан + вода» при +10°C і 10 МПа? З фазової діаграми видно, що тільки гідрат і пара, але де вільна вода? Це ясно демонструє те, що для утворення гідратів не потрібна вільна вода.

Коли ця суміш стискається, водна фаза (тобто, вільна вода) не зустрічається, гідрат утворюється безпосередньо з газової фази як паморозь з повітря.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Розглянемо систему «вуглекислий газ + вода». Відношення діаграми «тиск – вода» до системи «вуглекислий газ + вода» наведено на рис. 3.5.

Фазові діаграми для етану, пропану, ізобутану і сірководню разом з водою схожі на діаграму суміші вуглекислого газу та води.

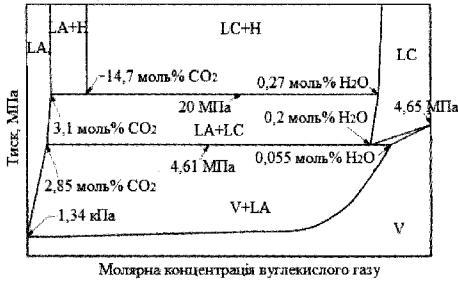


Рис. 3.5. Діаграма «тиск – склад» для системи «вуглекислий газ + вода» при $+11,3^{\circ}\text{C}$ (не в масштабі)

Діаграми «тиск – склад» для бінарної суміші «вуглекислий газ + вода» є значно складнішими, ніж для системи «метан + вода». Як приклад, розглянемо схему, наведену на рис. 3.6. При цій температурі ($+5^{\circ}\text{C}$) тиск парів води складе $0,873\text{ кПа}$ і вуглекислого газу – $3,97\text{ МПа}$. Інтерполяція показує тиск у $LA+H+V$ локусі $2,23\text{ МПа}$. Ця інформація використовується для створення діаграми «тиск – склад», показаної на рис. 3.7.

Аби відповісти на питання, в якій твердій фазі буде утворюватися лід або гідрат при температурі нижче 0°C , необхідно розглянути низькі температури фазових діаграм. По-перше, розглянемо бінарні метанові суміші + вода і відмітимо тиск на діаграмі складу при -10°C . З рис. 3.8 видно, що два локуси перетинаються: (1) сублімація кривої для чистої води у значенні $0,206\text{ кПа}$; і (2) двійкових трифазових локусів ($H+I+V$) близько 2 МПа . На рис. 3.8 показано тиск на діаграмі складу при температурі -10°C .

Якщо стиснути суміш, що містить 10% метану, до нижчого тиску, то точка нижчої температури сягає близько $0,23\text{ кПа}$.

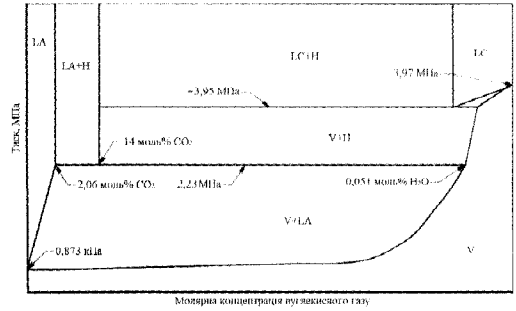


Рис. 3.6. Діаграма «тиск – склад» для двокомисур вуглецю та води при $+5^{\circ}\text{C}$

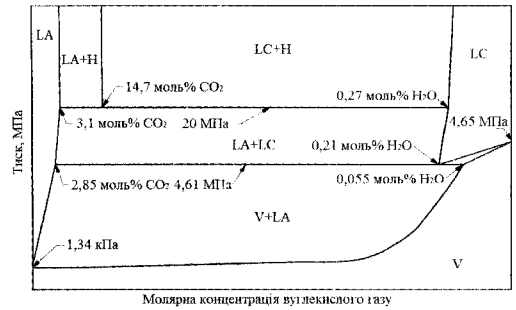


Рис. 3.7. Діаграма «тиск – склад» для системи «вуглекислий газ + вода» при $+11,3^{\circ}\text{C}$ (не в масштабі)

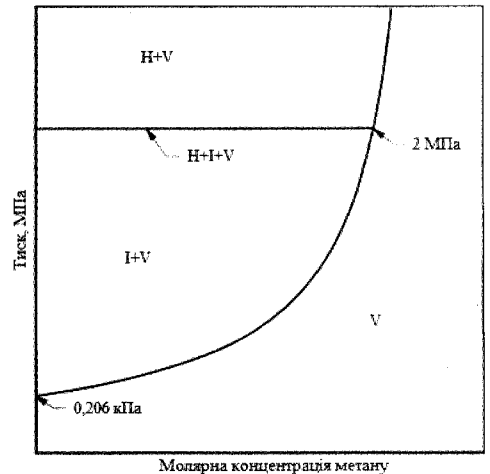


Рис. 3.8. Діаграма «тиск – склад» для суміші «вода + метан» при -10°C (не в масштабі)

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Точка нижчої температури є там, де з газової суміші утворюється перший кристал твердої форми. Ця тверда форма є льодом і не містить в своєму складі метану. Якщо стиснення триває, то формується більше льоду, а вода з суміші споживається. Отриманий пар збагачений метаном.

Під тиском 1,827 МПа формуються перші кристали гідратів. На цей момент три фази перебувають у рівновазі: лід (тверда вода), гідрат (що містить близько 14% метану і 86% води) та пара (близько 99,99% метану і трохи більше 0,01% води). Оскільки стиснення суміші продовжується, формується більше гідрату, а пара зникає, на решті вся пара зникає і ми входимо в область, де два тіла перебувають у рівновазі, льоду та гідрату.

Далі розглянемо суміш, яка містить 24% метану. В низькому тискові лише суміш газу. Як тільки суміш стискається до 0,275 кПа, то точка замерзання буде досягнута. Знову ж таки, це твердий чистий лід. При подальшому стисненні дана суміш веде себе аналогічно до попередньої суміші, але формується більша кількість твердої фази і пара споживається. Знову ж таки, як і попередні суміші при 1,827 МПа, трифазова точка буде досягнута і почне формуватися гідрат.

3.1.2. Особливості способу виробництва гідрату вуглеводневих газів

Враховуючи властивості штучно утворених гідратів вуглеводневих газів та особливості існуючого рівня техніки для здійснення процесу їх утворення, зроблено висновок, що виробництво газогідрату у формі, яка задовольнить вимоги технології транспортування і зберігання вуглеводневих газів у газогідратному стані, повинно складатись із таких основних технологічних операцій:

- утворення водогазогідратної суміші з вмістом води;
- підвищення питомого вмісту газу в його складі під час сепарації й осушення (переведення міжкристалічної та захопленої

води до складу газогідрату та підвищення рівня заповнення кристалічної решітки молекулами газу);

- охолодження газогідратної маси до рівня, який виключає її додаткове охолодження в процесі зберігання;

- формування утвореного газогідрату у блоки великого розміру;

- примусова консервація утворених структур [131].

Відомі на сьогодні технічні рішення для здійснення перерахованих операцій мають свої переваги та недоліки. Однак основними критеріями їх вибору є швидкість процесу гідратуотворення, яка б задовольнила умови його промислового застосування; виробництво стабільного газогідрату у формі, придатній до транспортування і зберігання за нерівноважних умов (атмосферний тиск та незначна від'ємна температура) без додаткового охолодження; організація процесу безперервного виробництва; рівень енергоресурсоефективності та можливість використання альтернативних джерел енергії. Виходячи з цього, виробництво гідрату вуглеводневих газів пропонується здійснювати згідно зі способом, схема якого зображена на рис. 3.9 [131].

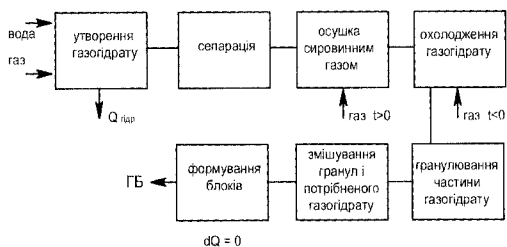


Рис. 3.9. Схема способу виробництва гідрату вуглеводневих газів (у формі газогідратних блоків великого розміру)

3.1.3. Механізм гідратуотворення

Пристрої для виробництва штучних газогідратів відрізняються між собою способами створення міжфазного контакту «вода – газ»: розпиленням води у газову фазу; введенням газу в рідку фазу шляхом барботу-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

вання; комбінованим способом введення реагентів.

Під час розпилення на межі контакту «газ – вода» гідратоутворення відбувається за таким механізмом [132]:

– утворення зародка газогідрату на межі «газ – вода»;

– краплі вкриває кірка газогідрату товщиною до 0,04 мм;

– кірка потовщується до 0,24 мм і вода капілярами в гідраті піднімається до газової фази (швидкість процесу різко падає).

Оскільки рідина мало стискається, то зовнішній тиск газу не може розламати кірки. Таким чином, частина води (причому досить значна) захоплюється гідратом і її важко вилучити або зв’язати у газогідрат.

Під час барботування газу до рідини гідратною кіркою вкриваються бульбашки [133]. Оскільки газ стисливий, то в такому випадку проявляється «ефект яйця»: кірка під дією тиску зламиться всередину. Навколо утворених частинок кірки формується гідрат. Отже, при такому способі гідратоутворення кількість захопленої води значно менше. Захоплення гідратними структурами бульбашок газу в кінцевому рахунку призводить до покращення якості отриманої продукції.

У роботі [134] проблему збільшення площі контактування фаз «газ – рідина» вирішили шляхом подрібнення води на краплі малого діаметра за допомогою форсунок оригінальної конструкції та її подачі в атмосферу газу. При цьому, як стверджують автори, проблему захоплення вільної води при утворенні на краплях щільної гідратної кірки вони вирішили шляхом отримання крапель мікронного розміру.

У роботі [135] було досліджено кінетику утворення гідрату на поверхні краплі води в атмосфері газу та на поверхні газової бульбашки в об’ємі рідини (при температурах і тисках гідратоутворення). Зафіксовано, що гідратна кірка на краплі починає утворюватись від основи (нержавіючої сталеві трубки) і поширюється вниз (гравітація). У подальшому вся відкрита поверхня вкривається гідратною кіркою. Утворення гідрату на

поверхні зануреної у воду газової бульбашки відбувається протягом декількох секунд з її верхньої частини і поширюється вниз по її зовнішній поверхні.

Процес утворення гідрату в об’ємах краплі води та газової бульбашки після утворення на їх поверхні щільної гідратної кірки значно сповільнюється або практично припиняється. На те, що гідратна кірка створює бар’єр, який перешкоджає контактуванню між газом і водою, вказано також у [136 – 139].

Для розробки інтенсивного процесу безперервного виробництва газових гідратів важливим є глибоке розуміння кінетики гідратоутворення. Більшість відомих досліджень газових гідратів в основному зосереджено на вивченні механізму їх утворення і дисоціації [140, 141]. При цьому їх результати показали, що ці процеси відбуваються досить повільно. Утворення гідратів в лабораторних умовах зазвичай займає від 6-ти годин до декількох днів і тижнів.

У роботах [142, 143] на основі аналізу теоретичних і експериментальних даних встановлено закономірність тривалості процесу гідратоутворення (в лабораторних умовах):

– розчинення газу у воді – близько 1 год;

– дифузії газу з водної фази до межі «гідрат – рідина» (час індукції) – близько 4 год;

– реакція газу з водною фазою (нуклеація – близько 1 год) і утворенням гідратів (кристалізація або час росту) – загальна тривалість близько 6 год. Необхідною умовою утворення гідратів є критичний радіус зародка кристалізації, який формується протягом часу індукції.

Розробка промислово прийняттого процесу виробництва газових гідратів потребує значного (до рівня кількох секунд) скорочення тривалості його етапів. Однак збільшення площі контакту води і газогідрату є одним із критичних факторів прискорення процесу гідратоутворення. Крім того, для здійснення інтенсивного і безперервного процесу гідратоутворення необхідно безперервно видаляти тепло, що виділяється. Таким чином, передача тепла є ще одним критичним параметром даного процесу.

Ефективність газогідратних технологій, таких, наприклад, як транспортування газу в газогідратній формі, значною мірою залежить від кількості вільної води (льоду) в складі синтезованих гідратів. Тому завдання зниження її вмісту в складі гідрату також повинно братись до уваги при розробці елементів технологічного процесу і, перш за все, способу гідратоутворення. Крім того, ще однією проблемою процесу гідратоутворення є досягнення максимального рівня входження газу до складу гідрату (не менше 90% від теоретичного для синтетичних гідратів).

3.2. Обґрунтування схемних рішень технологій промислового виробництва гідратів вуглеводневих газів

3.2.1. Технологічні особливості дії струминних апаратів

Інтенсифікація процесу гідратоутворення потребує збільшення площі газорідинного контакту або підвищення розчинності газу у воді. Дослідження показали, що за інтенсивністю масопереносу системам з механічними мішалками не поступаються струминні газорідинні апарати [144]. Струминні апарати широко використовуються для диспергування і змішування газу в рідині [144 – 146]. При цьому при безпосередньому контакті (змішуванні) відбувається процес передачі кінетичної енергії одного потоку іншому. Застосування струминних апаратів обумовлено низкою переваг: простотою конструкції та технології виготовлення; малими габаритами і масою; відсутністю рухомих робочих органів; повною герметичністю; легкістю суміщення з іншим технологічним обладнанням; надійністю в експлуатації та довговічністю.

Перевагою апаратів із струминними диспергаторами газу також є відсутність труднощів масштабування, оскільки збільшення обсягів перероблюваних середовищ потребує тільки збільшення кількості паралельно працюючих струминних елементів.

Апарати, що працюють з використанням гідродинамічного (струминного) диспергування газу в рідину і перемішуванням фаз, поділяються на апарати із загопленням і вільним струменем. Принципова їх відмінність полягає у тому, що в другому випадку газ вноситься струменем через вільну поверхню рідини і розподіляється в ній за рахунок кінетичної енергії струменя, у той час, як у першому випадку газ підводиться безпосередньо в об'єм рідини в зоні виходу загопленого струменя, де подрібнюється і розподіляється у робочому об'ємі.

У результаті проведеного аналізу відомих конструкцій контактних пристроїв, властивостей газових гідратів та процесу гідратоутворення встановлено, що вимогу створення якісного контактування фаз можуть задовольнити контактні пристрої, розроблені на основі струминних апаратів. Серед них найбільш перспективними з точки зору простоти, надійності, ефективності та максимального врахування особливостей газових гідратів є інжекційні апарати з вільним струменем.

У розглянутих струминних апаратах гідродинамічний стан газорідинної системи можна уявити єдиною принциповою схемою. Об'єм, що займає газорідинна суміш, можна розділити на дві області: активну та барботажну. В активній області диспергування газу відбувається за рахунок кінетичної енергії струменя рідини. При високій швидкості дисипації енергії в об'ємі активної області бульбашки газу можуть досягати розмірів до 1 мм. Відповідно, в цій зоні апарата утворюється система бульбашок з великою питомою поверхнею контакту фаз «газ – рідина».

З активної області газорідинна суміш перетікає в барботажну область, де відбувається спливання газових бульбашок або їх газліфтне перемішування. Тут відбувається укрупнення газових бульбашок до 2 – 5 мм (головним чином за рахунок їх коалесценції) і відповідно – зменшення питомої площі міжфазної поверхні.

В апаратах, що працюють в умовах самовсмоктування газу, вся енергія, дисипа-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

ція якої відбувається в газорідинну суміш, вводиться тільки з рідиною. Найпростіший струминний пристрій, який здійснює самовсмоктування, являє собою насадку, при вільному витіканні з якого струмінь рідини захоплює газ і втягує його в об'єм рідини. Коефіцієнт інжекції в таких апаратах зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,5 до 1,5.

Вивченням механізму інжекції газу вільними струменями займалася низка дослідників [147 – 154]. У процесі утворення газорідинної суміші вільним струменем при входженні струменя в об'єм рідини (рис. 3.10) відбувається інжекція газу та його диспергування з утворенням найдрібніших бульбашок, тобто на відміну від апаратів із затопленим струменем в апаратах цього типу відбувається самовсмоктування газу. Кількість інжектowanego газу залежить від геометричних параметрів форсунки і гідродинамічного режиму подачі рідини. Потік газорідинної суміші утворює в об'ємі рідини область, що нагадує формою конус, усередині якого тонкодиспергований двофазний потік рухається вниз. У міру втрати енергії в результаті тертя і зниження швидкості руху рідини бульбашки збільшуються в діаметрі і з основи конуса починають рух вгору, утворюючи навколо нього циліндричну область з висхідним потоком газової суміші.

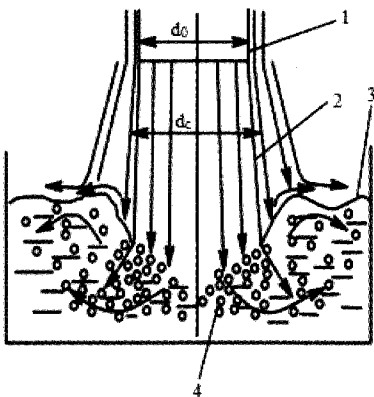


Рис. 3.10. Механізм інжекції газу вільним струменем: 1 – насадка; 2 – струмінь; 3 – рідина; 4 – бульбашки інжектowanego газу; d_0 і d_c – діаметри насадки і струменя

Після того як рідина вийде з насадки, в струмені відбувається перебудова профілю швидкості через відсутність зовнішньої стілки. Різке зниження дотичної напруги сприяє збільшенню швидкості газу в прикордонному шарі. Це призводить до порушення цілісності течії та появи розривів у перерізі прикордонного шару рідини (утворення шорсткої поверхні), завдяки чому відбувається захоплення газу [155 – 160].

Найбільш оптимальним режимом введення газу в рідину для проведення масообмінних процесів є турбулентний режим витікання рідини з насадки [152, 154, 161 – 163]. При виході рідини з насадки відбувається різка зміна поля швидкостей внаслідок чого на поверхні струменя утворюються хвилі, амплітуда коливання яких збільшується у міру віддалення від насадки. На деякій відстані від неї інерційні сили, що виникли внаслідок коливальних рухів на поверхні струменя і турбулентних пульсацій у самому струмені, починають переважати над силами поверхневого натягу, внаслідок чого відбувається руйнування струменя з утворенням навколо нього газорідинного шару, в якому дисперсною фазою є краплі рідини, а суцільною – оточуючий газ. При цьому він має достатній запас кінетичної енергії, щоб пробити поверхню рідини в реакторі. Отже, принцип струминних апаратів із вільним струменем оснований на інжекції газової фази в результаті утворення на його поверхні збурень, викликаних турбулентними пульсаціями.

Оскільки при вході струменя в об'єм рідини в точці входу відбувається інжекція газу в рідину і його диспергування з утворенням найдрібніших бульбашок, виходячи із особливостей процесу гідратуутворення слаблорозчинних у воді вуглеводневих газів, це дозволить здійснювати ефективну рециркуляцію газу із верхньої частини реактора без залучення додаткового компресорного обладнання.

Передбачається, що у зоні турбулентних пульсацій бульбашки газу в процесі утворення навколо них гідратної кірки піддаються змінній деформації. При цьому від-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

буватиметься постійне руйнування кірки за рахунок «ефекту яйця». Утворена таким способом водногазогідратна суміш міститиме мінімальну кількість захоплених гідратом крапель води. Це, в свою чергу, спростить виконання наступних технологічних операцій сепарації й осушення.

Для подовження часу знаходження бульбашок у воді (часу контактування фаз) пропонується додатково передбачити перемішування вмісту реактора навколо його осі з порівняно низькою швидкістю (30 – 60 об/хв). Однак застосування механічних мішалок не буде сприяти підвищенню надійності та простоти технологічного обладнання.

Розглядаючи виробництво газогідрату в цілому з точки зору можливості організації безперервного технологічного процесу, пропонується здійснювати барботування газу в рідину та перемішування вмісту реактора струменями води шляхом орієнтації сопел струминних апаратів під кутом до поверхні рідини, відмінним від вертикального. При цьому перемішування відбуватиметься при передачі до вмісту реактора частини кінетичної енергії вільного струменя. Крім того, це дозволить зменшити товщину шару рідини в реакторі, а отже, і його об'єм, а також рівномірно розподілити тепло гідратоутворення.

Основними характеристиками струминного апарату із вільним струменем є його інжекційна здатність Q_e і коефіцієнт інжекції i . Даною проблемою займалось багато авторів [147, 149, 152 – 156, 164 – 168].

Можливі наступні шляхи інтенсифікації інжекції: збільшення швидкості руху струменя рідини на виході з насадки, підвищення потужності нагнітального насоса, збільшення діаметра насадки і відстані від її зрізу до рідини, збільшення площі поверхні струменя. Ефективність способу контактування фаз (перемішування) вільним струменем рідини визначається його інжекційною здатністю (об'ємна витрата газу за одиницю часу). Виходячи із обгрунтованої вище доцільності орієнтації вільного струменя рідини під певним кутом до поверхні рідини в реакторі, найбільш прийнятною

для опису цього процесу є залежність, наведена у роботі [169]:

$$Q_e = 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\rho_p \cdot d_n \cdot \frac{3}{v_{pm}} \cdot \frac{3}{\sigma} \right) \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin \alpha^*)^{-0,2}, \quad (3.4)$$

де Q_e – інжекційна здатність, м³/с;

ρ_p – густина рідини, кг/м³;

d_n – діаметр насадки, м;

v_{pm} – середня швидкість рідини на виході з насадки, м/с;

σ – коефіцієнт поверхневого натягу, Н/м;

l_n – довжина насадки, м;

α^* – кут нахилу інжектowanego струменя до горизонтальної площини.

Згідно [169], визначають інжекційну здатність Q_e вільного струменя, діаметр насадки, кут його нахилу та швидкість рідини. У роботі досліджено вплив фізичних властивостей рідини на процес переносу газу при швидкості вільного струменя v_0 більше 11 м/с, діаметрі насадки d_n у межах $2 \cdot 10^{-3} - 5,75 \cdot 10^{-3}$ та відношенні відстані від зрізу насадки до поверхні рідини $\frac{l_n}{d_n}$ бли-

зько 50. Враховуючи те, що промислові реактори можна оснастити одним або кількома струминними апаратами, наведені у роботі [169], параметри струминного пристрою і процесу інжекції є цілком прийнятними як вихідні для розрахунків. На рис. 3.11 наведено графік залежності коефіцієнта інжекції i від швидкості рідини струменя ($i = f(v_0)$) справедливий для формули (3.4).

У роботі [169] запропоновано бульбашково-кристалізаційну модель процесу гідратоутворення, яку схематично зображено на рис. 3.12. Згідно з нею розглядається система, що складається з газових бульбашок та розсіяних у воді гідратних частинок, котрі ростуть. Рушійною силою процесу є зміна концентрації молекул газу в рідині.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

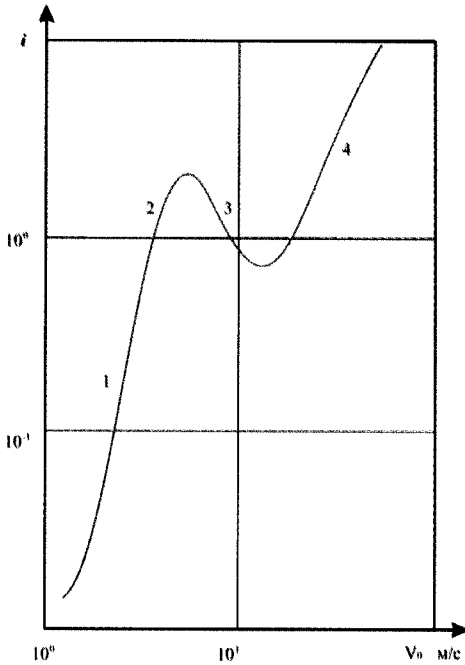


Рис. 3.11. Графік залежності коефіцієнта інжекції газу вільним падаючим струменем від швидкості рідини на зрізі насадки ($i = f(v_0)$), справедливий для формули (3.4): 1 – $v_0 = 0 - 6$ м/с; 2 – $v_0 = 6 - 8$ м/с; 3 – $v_0 = 8 - 11$ м/с; 4 – $v_0 > 11$ м/с

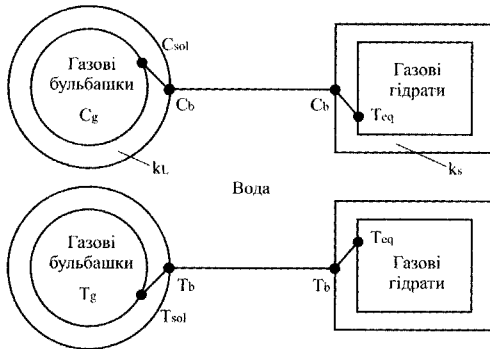


Рис. 3.12. Схематичне зображення бульбашково-кристалізаційної моделі гідратоутворення [170]: k_L, k_S – коефіцієнти дифузії газу в рідину та із рідини до гідрату; $c_g, c_{sol}, c_b, c_{eq}$ – концентрації газу відповідно у бульбашці, на межі «газ – рідина», у рідині та на межі «рідина – кристал» при тисковій гідратоутворення та рівноважній температурі; $T_g, T_{sol}, T_b, T_{eq}$ – температура у бульбашці, на межі «газ – рідина», у рідині та на межі «рідина – кристал» при тисковій гідратоутворення

Модель передбачає три етапи: 1-й – молекули газу від бульбашки газу переносяться шляхом дифузії з газової фази в рідину, температура рідини зростає завдяки ентальпії розчинення газу, концентрація молекул газу в шарі рідини навколо бульбашки максимальна; 2-й – газ переноситься молекулами завдяки перемішуванню рідини, забезпечуючи однорідність температури і концентрації молекул газу, хоча остання при цьому буде нижчою порівняно із поверхневим шаром; 3-й – відбувається дифузія молекул газу із води до поверхні кристала та їх включення в структуру газогідрату. Температура на межі «рідина – кристал» зростає завдяки ентальпії гідратоутворення, а концентрація газу повторно знижується.

Якщо прийняти, що газ, який надходить із бульбашки, не акумулюється у рідині навколо газової бульбашки, тоді рівняння, що визначає швидкість розчинення газу в рідині (швидкість масопереносу), матиме наступний вигляд:

$$r_{розчг} = k_L \cdot A_g \cdot (c_{sol} - c_b),$$

де $r_{розчг}$ – швидкість розчинення газу в рідині, моль/с;

k_L – коефіцієнт дифузії газу в рідину, м/с;

A_g – площа поверхні бульбашки, м²;

c_{sol} – концентрація газу на межі «газ – рідина» при тисковій гідратоутворення та рівноважній температурі, моль/м³;

c_b – концентрація газу в рідині при тисковій гідратоутворення та рівноважній температурі, моль/м³.

Концентрація газу на межі «газ – рідина» при тисковій гідратоутворення та рівноважній температурі обчислюється за формулою:

$$c_{sol} = \frac{x(p, T) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}}, \quad (3.5)$$

де $x(p, T)$ – мольна частка розчинності газу у воді;

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

M_{H_2O} – молярна маса води, кг/моль, (0,01802 кг/моль);
 ρ_{H_2O} – густина води, кг/м³.

Згідно з теорією дифузії [171], пропорційно концентрації та не враховуючи акумуляцію газу швидкість масопереносу (швидкість входження газу в гідрат) обчислюється за формулою:

$$r_{gzz} = k_s \cdot A_k \cdot (c_b - c_{eq}), \quad (3.6)$$

де r_{gzz} – швидкість входження газу в гідрат, моль/с;

k_s – коефіцієнт дифузії газу із рідини до кристала гідрату, м/с;

A_k – площа поверхні кристала, м²;

c_{eq} – концентрація газу на межі «рідина – кристал» при тисковій процесу та рівноважній температурі, моль/м³.

Враховуючи, що утворення газогідрату залежить від процесу дифузії газу в рідину та до поверхні кристала, швидкість гідратування однокомпонентного газу на 1 м³ рідини визначається за формулою [170]:

$$r = k \cdot (c_{sol} - c_{eq}), \quad (3.7)$$

де r – швидкість гідратування, моль/м

c, k – коефіцієнт дифузії газу з бульбашки до поверхні кристала, 1/с.

Формула (3.7) описує процес гідратування однокомпонентного газу. Крім того, вона не враховує об'єм і конструктивні особливості реактора. Швидкість гідратування суміші гідратувальних газів визначається наступним чином [172]:

$$r_z = \sum_{i=1}^n k_i (c_{sol,i} - c_{eq,i}) \cdot x_i,$$

де r_z – швидкість гідратування газової суміші, моль/м³с;

k_i – коефіцієнт гідратування i -го компонента газової суміші, 1/с;

n – кількість компонентів газу;

x_i – мольна частка компонента в газовій суміші.

Швидкість утворення гідрату з урахуванням способу гідратування й об'єму рідини у реакторі визначається за формулою [170]:

$$R = k_p \cdot (c_{sol} - c_{eq}) \cdot V_p, \quad (3.8)$$

де R – швидкість гідратування, моль/с;

k_p – коефіцієнт масопереносу, що залежить від особливостей конкретного реактора та знаходиться експериментальним шляхом, 1/с;

V_p – об'єм рідини в реакторі, м³.

Виходячи з формули (3.4), об'ємний коефіцієнт масопереносу k_p , для способу гідратування в якому контактування фаз здійснюється вільним струменем, вісь якого відхилена від вертикалі, пропонується визначати так:

$$k_p = \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho_p \cdot d_n^3 \cdot v_{pn}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin \alpha^*)^{-0,2}.$$

Отже, формулу (3.8) яка описує процес гідратування, можна записати у такому вигляді (формула (3.9) або із врахуванням формули (3.5) та за умови, що увесь інжектований газ увійде до складу гідрату (формула (3.10):

$$R = \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho_p \cdot d_n^3 \cdot v_{pn}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin \alpha^*)^{-0,2} \times (c_{sol} - c_{eq}) \cdot V_p. \quad (3.9)$$

$$R = \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho_p \cdot d_n^3 \cdot v_{pn}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n}\right)^{0,75} \cdot (\sin \alpha^*)^{-0,2} \times \left(\frac{x(p, T) \times \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{M_{H_2O}}{x(p, T_{eq}) \times \rho_{H_2O}}\right) \cdot V_p \cdot (3.10)$$

Отже, об'ємний коефіцієнт масопереносу k_p залежить від діаметра насадки d_n , її положення, швидкості струменя рідини v_{pn} , об'єму рідини в реакторі V_p та її властивостей.

3.2.2. Вибір оптимального способу гідратування

У лабораторії газогідратних технологій кафедри видобування нафти і газу та геотехніки ПолтНТУ функціонує комплекс лабораторного обладнання, основу якого складає модульна лабораторна газогідратна установка, а проведені експериментальні дослідження дозволили відпрацювати елементи технології виробництва стабільно існуючого гідрату вуглеводневих газів.

Було проведено експериментальні дослідження на лабораторній газогідратній установці (рис. 3.13) у комплектації з основним реактором I, який обладнано механічною мішалкою 3, пристроєм для барботування 4 і насадкою струминного апарата із вільним падаючим струменем 6 та теплообмінником системи охолодження реактора 5. У ході експерименту порівнювались способи утворення газогідрату при механічному перемішуванні, барботуванні, механічному перемішуванні з одночасним барботуванням і створені умови гідратування при застосуванні струминного апарата з вільним струменем.

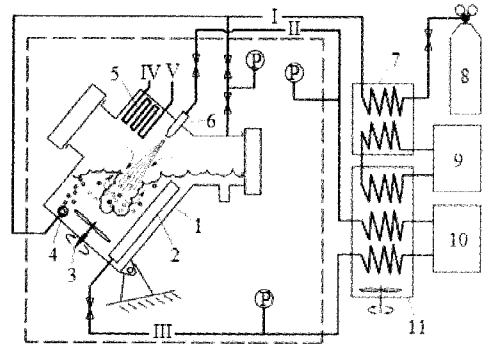


Рис. 3.13. Схема газогідратної установки у комплектації для проведення експерименту з вибору способу контактування фаз при гідратуоутворенні: 1 – реактор; 2 – фільтр; 3 – механічна мішалка; 4 – пристрій для барботування; 5, 7, 11 – теплообмінники; 6 – струминний апарат; 8 – газовий балон; 9 – холодильний агрегат; 10 – насос; потоки: I – газ; II – вода під тиском; III – вода із реактора; IV, V – холодоносії

У попередніх дослідженнях проводились також експерименти з утворення газогідрату при розпиленні води в атмосфері газу, а також із дрібнодисперсного льоду (снігу). Було підтверджено непридатність даних методів для виводження у промислових масштабах і тому як перспективні не розглядались. Однак отримані результати планується використати при розробленні технологічних параметрів процесу осушення газогідратної маси.

Спосіб перемішування (контактування фаз) вільним струменем відрізняється від інших тим, що для його проведення необхідно здійснювати циркуляцію матеріального потоку через насос і теплообмінники. Тому в експерименті його важко порівняти із варіантом механічного перемішування. Така ж ситуація і з оцінкою варіанта із барботуванням. Зважаючи на складність коректної оцінки ефективності способів гідратування, порівняльними параметрами, що характеризують швидкість гідратування, були інтенсивність витрати сировинного газу (швидкість падіння тиску газу в газовій шапці над рідиною в реакторі) залежно від способу контактування фаз, ефективність

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

тепловідведення (через теплообмінник, розташований в реакторі, для способів із механічним перемішуванням, барботуванням і комбінованим та відведенням тепла від матеріального потоку за межами реактора для варіанта із вільним падаючим струменем) і час досягнення рівноважних термобаричних умов для гідрату даного складу. Оскільки на результати експерименту значний вплив мають конструктивні особливості установок, тому він носить демонстраційний характер.

Методика експерименту. Для проведення експериментів використовували газ складу: CH_4 – 92,8%; C_2H_6 – 5,1%; C_3H_8 – 2,1%. Температуру в термокамері установки підтримували на рівні 276,1 К. Діаметр форсунки гідравлічної мішалки становив 2,05 мм. Діаметр робочого органа механічної мішалки 55 мм. Пристрій для барботування виготовлений із металевої сітки (діаметр вічка 0,1 мм), має площу поверхні 12 cm^2 .

При дослідженні способу гідратоутворення на основі вільного падаючого струменя для відведення тепла гідратоутворення і виконання роботи струминним апаратом із реактора відбирали потік води від штуцера реакторного фільтра 2 (рис. 3.13). При цьому газогідрат залишався в реакторі.

Об'єм реактора, теплообмінника і з'єднувальних трубопроводів заповнювали дистильованою водою. Проводили її вакуумування із періодичним включенням у роботу насоса 10 (плунжерний продуктивністю 6 л/хв, максимальний тиск 12 МПа, тиск рідини на форсунці регулюється шляхом перепускання відповідно до показів манометра частини потоку «на себе»). Потім продули лінію подачі газу. Витіснили газом із реактора 2,2 л води (отже, залишилось 3,2 л). Кут нахилу реактора вибрали таким чином, щоб вісь форсунки гідравлічної мішалки відхилилась від вертикалі на 30°. При цьому рівень води в оглядовому вікні, яке при такому положенні реактора є боковим, становить близько третини його діаметра, а кінець насадки струминного апарата б знаходиться на відстані 105 мм від поверхні води. Для насичення води газом піднімали

його тиск в реакторі до 1 МПа (нижче рівноважних умов гідратоутворення). Процес насичення прискорювали періодичним включенням насоса 10 із поступовим підвищенням тиску рідини в лінії подачі до 9,5 МПа.

Газовий редуктор був палантований на підтримання постійного тиску газу в реакторі на рівні 3,4 МПа. Для початку процесу утворення газогідрату відкривали вентилі доступу газу в реактор і одночасно включали насос 10. Після напращовання в реакторі максимальної кількості газогідрату (початку нестабільної роботи насоса) процес зупиняли. Після цього тиск в реакторі скидали до 1 МПа (нижче рівноважних умов стабільності газогідрату) і тим самим викликали дисоціацію газогідрату. Таку операцію проводили для структурування води. Після цієї операції і після кожної наступної повторності в експерименті установку витримували для вирівнювання температури протягом 40 хв.

У попередніх експериментах температура холодоносія, що циркулює у теплообміннику, розташованому в реакторі, була вибрана на рівні 268 К. При цьому не відбувалось утворення льодяної кірки на теплообмінній поверхні. Тому температура потоку IV (рис. 3.13) становила 268 К. Перед початком експерименту тиск в реакторі піднімали до 3,4 МПа і перекидали вентиль. У ході експерименту по чергово було проведено утворення газогідрату при механічному перемішуванні, при барботуванні газу, при комбінуванні механічного перемішування і барботування та за допомогою струминного апарата із вільним падаючим струменем.

При цьому останній процес проходив наступним чином: за рахунок створення перепаду тиску між лінією всмоктування насоса 10 і реактором 1 відбувалася циркуляція води із реактора через вивідний штуцер фільтра до теплообмінника, потім у насос, а з нього знову в теплообмінник і далі в реактор через струминний апарат. Основна маса газогідрату не може пройти через фільтр і тому залишається в реакторі. Теплообмінники

// розміщені у ванні з температурою 273 К (ванна наповнена водою з льодом). У них відбувається утилізація тепла гідратуутворення, виведеного з реактора потоком рідини.

У способі з барботуванням для імітування процесу циркуляції газу в системі здійснювали часткове його скидання з реактора (25 л/хв н. у.). Також газ до реактора надходив для заміщення тієї його частини, що увійшла до складу газогідрату. Крім того, ефективність барботування газу в рідину струминним апаратом із вільним струменем досліджувалась у демонстраційному реакторі газогідратної установки (рис. 3.14).

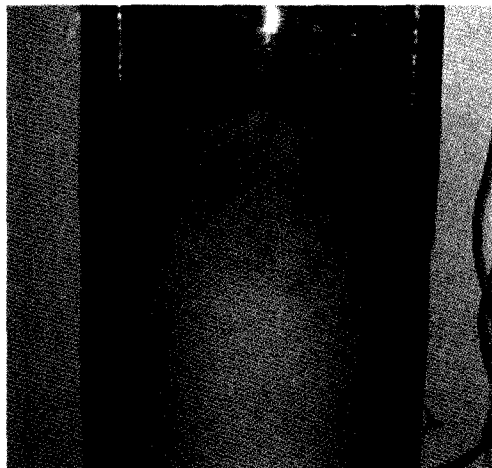


Рис. 3.14. Дослідження ефективності барботування газу в рідину вільним струменем у демонстраційному реакторі газогідратної установки

Якість інжекції газу і перемішування (контактування фаз) за допомогою вільного струменя вивчали як за умов, що не відповідають гідратуутворенню (попередні експерименти), так і в процесі гідратуутворення. Це пояснюється тим, що прозора вода, на відміну від водогазогідратної суміші навіть із незначною концентрацією газогідрату, дозволяє проводити якісний візуальний контроль динаміки руху газових бульбашок. У попередніх експериментах замість газу використовували повітря. Оскільки демонстраційний реактор розрахований на максимальний тиск газу 0,8 МПа, тому для

проведення в ньому експериментів з гідратуутворення використовували газ пастушнього складу: 94% пропану, 3,2% *i*-бутану, 2,8% *n*-бутану.

3.2.3. Визначення швидкості гідратуутворення струминним апаратом із вільним струменем

Метою експерименту було визначення коефіцієнта масопереносу, який характеризує швидкість процесу гідратуутворення при перемішуванні (створенні контакту фаз) вільним падаючим струменем. Експеримент проведено на лабораторній газогідратній установці у комплектації, наведеній на рис. 3.15 (основний реактор обладнаний насадкою струминного апарата з вільним струменем 4, а в лінію руху потоку III (цільовий потік водогазогідратної суміші) введено експериментальний сепараційний блок 12.

Методика експерименту. Температуру в термокамері підтримували на рівні 276 К. Такою була і початкова температура в реакторі. Діаметр форсунки гідравлічної мішалки становив 1,5 мм. Склад газу в балоні: CH_4 – 92,8%; C_2H_6 – 5,1%; C_3H_8 – 2,1%. Об'єм газового балона для підвищення чутливості при вимірюванні витрати газу по падінню тиску становив 10 л.

Підготовчі операції були аналогічними до попередніх експериментів. Відстань від зрізу насадки до поверхні рідини становила 105 мм, а кут її нахилу до поверхні – 70° (рис. 3.15). Для підвищення чутливості вимірювань використовували манометр на максимальний тиск 6 МПа, тому початковий тиск в балоні становив 6 МПа.

У процесі експерименту матеріальні потоки із установки не виводились, тому кількість води в системі була сталою. У теплообміннику 18 від потоку відводили тепло гідратуутворення. Падіння тиску в балоні можливе тільки внаслідок входження газу до складу гідрату. Швидкість гідратуутворення визначали за швидкістю падіння тиску в балоні 15. Її співставляли зі зміною швидкості струменя (тобто витратою рідини) при незмінному діаметрі насадки.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

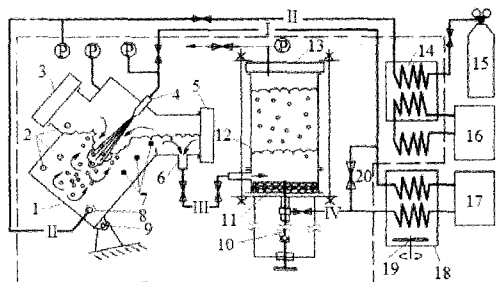


Рис. 3.15. Схема лабораторної газогідратної установки для відпрацювання технології безперервного виробництва газогідрату:
 1 – корпус реактора; 2 – датчики температури;
 3, 5 – оглядові вікна; 4 – струминний апарат;
 6 – штуцер виведення водногазогідратної суміші;
 7 – система підсвічування; 8 – пристрій для барботування; 9 – шарнірне з'єднання; 10 – шток гідравлічного преса; 11 – поршень з фільтрувальним елементом; 12 – корпус експериментального сепараційного блока; 13 – оглядове вікно сепаратора; 14, 18 – теплообмінники; 15 – газовий балон; 16 – холодильний агрегат; 17 – насос; 19 – мішалка; 20 – перепускний вентиль;
 потоки: I – вода під тиском; II – газ;
 III – водогазогідратна суміш; IV – вода

Газовий редуктор налаштували на підтримання постійного тиску газу в реакторі на рівні 3 МПа. Плуажерний насос установки 17 потужністю 1,5 кВт створює тиск до 12 МПа. Серію експериментів проводили в діапазоні тиску води на зрізі насадки починаючи від 3,5 МПа (для передавлювання тиску газу в реакторі) до 9 МПа (максимальний тиск насоса). Для регулювання тиску води в схемі установки передбачена можливість перепускання відповідної її частини по байпасу в обхід струминного апарата за допомогою вентилі 20. Виходячи з конструктивних особливостей лабораторної установки, експериментальні дані починали фіксувати після стабілізації температури в реакторі (внаслідок встановлення балансу виділеного в реакторі та відведеного в теплообміннику тепла), але до моменту заповнення сепараційного пристрою гідратом і наближення тиску в газовому балоні не менше ніж на 0,5 МПа до рівноважного гідратоутворення. Отже, експеримент проводили в процесі експериментального відтворення безперервного процесу виробництва газогі-

драту, який, згідно із пропонуванним способом, є найбільш прийнятним для промислового застосування.

3.2.4. Визначення швидкості гідратоутворення струминним апаратом із вільним струменем води з пристроєм для створення контакту фаз

Приймали, що утворення зародків газогідрату відбувається миттєво. Система, що описує процес гідратоутворення, складається із газових бульбашок та розсіяних у воді кристалів газогідрату, розмір яких поступово збільшується. Масообмін відбувається між трьома фазами. Ріст кристалів супроводжується зміною концентрації розчиненого газу. Градієнт його концентрації для бульбашково-кристалізаційної моделі є рушійною силою процесу. В ході експерименту фіксували залежність витрати газу з балона при сталому тиску в реакторі (3 МПа) від тиску рідини на зрізі насадки.

Для початку процесу відкривали вентиль подачі газу в реактор та одночасно включали насос 17. В інтервалі часу виходу установки на стабільний режим налаштовували подачу води до насадки струминного апарата під тиском, відповідно до повторюваності, в інтервалі 3,5 – 7 МПа (різниця між тиском струменя і тиском в реакторі відповідно 0,5 – 4 МПа). Температура в реакторі стабілізувалась через 40 – 70 с (на рівні 278,2 – 278,8 К). Результати експерименту наведено на рис. 3.16 і в додатку А.

Залежність між тиском рідини у струминному апараті та витратою газу на процес гідратоутворення описується апроксимуючою лінійною функцією:

$$y = a \cdot p + b,$$

де y – швидкість витрати газу (входження газу в газогідрат), м³/с (моль/с);

a і b – емпіричні коефіцієнти;

p – тиск води на зрізі насадки струминного апарата, МПа.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

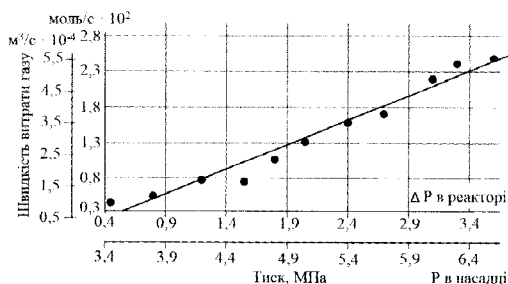


Рис. 3.16. Залежність швидкості витрати газу на процес утворення гідрату від тиску води на зрізі насадки струминного апарата з вільним струменем

Обробка даних дала наступні результати:

$$y = 1,567 \cdot p - 0,170, \text{ (м}^3/\text{с)},$$

$$r = 0,98, \nu = 0,039;$$

$$y = 0,0070 \cdot p - 0,00076, \text{ (моль/с)},$$

$$r = 0,89, \nu = 0,039.$$

На основі характеристик струминного апарата й експериментальних значень тиску рідини в ньому визначено швидкість струменя. Для цього використали формулу визначення витрати рідини [173]:

$$Q_{\text{води}} = \mu_H \cdot \omega_H \cdot \sqrt{2gH},$$

де $Q_{\text{води}}$ – витрата води через насадку, $\text{м}^3/\text{с}$;

μ_H – коефіцієнт витрати насадки;

ω_H – площа живого перерізу насадки, м^2 ;

H – напір стовпа рідини, м;

g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$.

Оскільки $H = \frac{P}{g \cdot \rho}$, де P – тиск, Па;

ρ – густина, $\text{кг}/\text{м}^3$, тоді:

$$\begin{aligned} Q_{\text{води}} &= \mu_H \cdot \omega_H \sqrt{\frac{2gp}{\rho g}} = \\ &= \sqrt{\frac{2p}{\rho}} \cdot \mu_H \cdot \omega_H. \end{aligned}$$

$$v_{pH} = \frac{Q}{\omega} = \sqrt{\frac{2p}{\rho \mu_H}},$$

де v_{pH} – швидкість струменя, $\text{м}/\text{с}$;

μ_H – коефіцієнт витрати насадки, для циліндричної насадки становить 0,82.

За формулою (3.4) визначили інжекційну здатність вільного струменя. Результати обчислень наведено на рис. 3.17 та 3.18 у вигляді залежностей швидкості входження газу до складу гідрату від кількості інжектованого газу відповідно на весь об’єм рідини в реакторі та на 1 л.

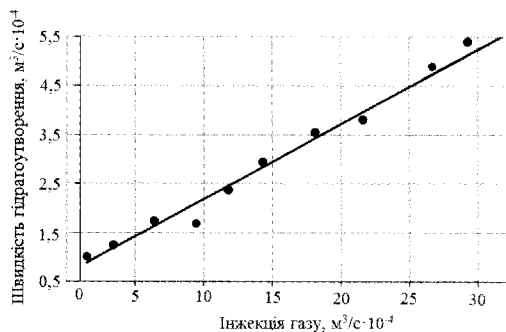


Рис. 3.17. Залежність швидкості входження газу до складу гідрату в об’ємі реактора лабораторної установки від кількості інжектованого газу ($P = 3 \text{ МПа}$; $T = 278,2 \text{ К}$; склад газу: $\text{CH}_4 - 92,8\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 5,1\%$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 2,1\%$; об’єм рідини в реакторі – 3,7 л)

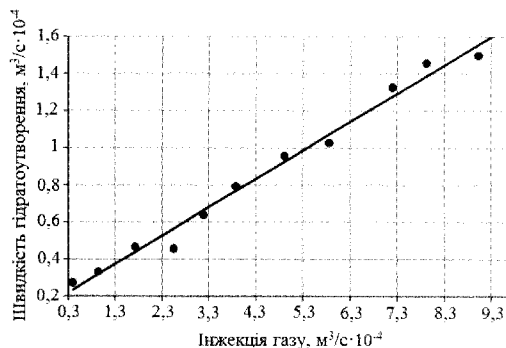


Рис. 3.18. Залежність швидкості входження газу до складу гідрату від кількості інжектованого газу на 1 л води в реакторі ($P = 3 \text{ МПа}$; $T = 278,2 \text{ К}$; склад газу: $\text{CH}_4 - 92,8\%$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 5,1\%$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 2,1\%$)

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Отримані результати свідчать про лінійну залежність між інжекцією газу та гідратуутворенням:

на об'єм реактора:

$$y = 0,153 \cdot v + 0,65,$$

$$r = 0,99, v = 0,042;$$

на 1 л води

$$y = 0,153 \cdot v + 0,176,$$

$$r = 0,99, v = 0,04,$$

де y – швидкість гідратуутворення (входження газу в газогідрат), м³/с;

v – швидкість інжекції газу, м³/с.

Отриманий коефіцієнт 0,153 відповідає тій частині газу, яка після його інжекції в рідину входить до складу газогідрату. Решта газу у вигляді бульбашок виходить на поверхню. Для порівняння, при застосуванні механічних мішалок коефіцієнт a входження газу в газогідрат становить 0,44 – 0,56 [170]. При збільшенні швидкості інжекції газу спостерігається зростання швидкості гідратуутворення. При цьому інтенсивність виділення й ефективність відведення теплоти гідратуутворення, як впливає із теплового балансу, лімітують даний процес.

Згідно зі способом гідратуутворення, що пропонується у даній роботі, інтенсивна інжекція газу в рідину (зі значним її надлишком) відбувається переважно за рахунок його циркуляції всередині реактора між газовою шапкою і водогазогідратною сумішшю. При цьому його поповнення новою порцією відбувається тільки як заміщення після входження до складу газогідрату відповідної кількості наявного в реакторі газу. Враховуючи значну питому витрату рідини (водогазогідратної суміші, яка циркулює в системі через реактор), середня швидкість входження газу до складу газогідрату, з розрахунку на 1 літр об'єму рідини в реакторі, згідно з експериментом, склала $0,8 \cdot 10^{-4}$ м³/с (4,8 л/хв). У табл. 3.3 наведено порівняння отриманих експериментальних даних швидкості гідратуутворення з даними інших авторів [170] залежно від типу реактора (способу контактування фаз).

Таблиця 3.3. Порівняння швидкості входження вуглеводневих газів у газогідрат залежно від типу реактора і способу контактування фаз

Автор	Тип реактора	Об'єм рідини в реакторі, л	Тиск, МПа	Температура, К	Тип мішалки	Швидкість входження газу, л/л за хвилину
Vysniausks, Bishnoi (1983)		0,3	5,5	274,2	Механічна	0,23
Englezos (1987)		0,3	5,82	276,0	Механічна	0,076
Happel, Hnatov, Meyer (1994)	CSTR	1,0	5,4	279	Механічна	1,3
Takaoki (2002)		5,5	5,3	276	Механічна	1,8
Mork (2002)	CSTR	9,5	7,0	282	Механічна	2,0
М.М. Педченко, Л.О. Педченко	CSTR	3,7	3,0	278,2	Вільний ступінь	4,8

Оскільки, згідно бульбашково-кристалізаційної моделі гідратуутворення, рушійною силою процесу є градієнт концентрації розчиненого у воді газу, для визначення впливу розчинності на швидкість процесу і встановлення параметрів емпіричної моделі обчислили концентрацію газу на поверхні бульбашок і утворених кристалів. Однак дані різних авторів щодо розчинності метану, етану та пропану при термобаричних умовах процесу гідратуутворення мають

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВИД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

значну розбіжність для встановлення параметрів рівняння моделі, тому її знаходили за законом Генрі:

$$f_i = H' \cdot x_i,$$

де f_i – леткість газу, МПа;
 H – стала Генрі, МПа;
 x_i – молярна розчинність.

У свою чергу леткість газу визначається за формулою:

$$f_i = \phi_i \cdot p \cdot y_i,$$

де f_i – коефіцієнт леткості i -го компонента газу;

p – тиск, МПа;

y_i – мольна частка i -го компонента в паровій фазі.

У нашому випадку маємо суміш газів, тому загальний тиск складатиме суму парціальних тисків кожного компонента суміші. Сталі Генрі для метану й етану визначали за допомогою рівнянь кореляції, наведених у роботі [174]:

для метану: $H = 775 \cdot T + 22300,$

для етану: $H = 751,33 \cdot T + 11740.$

Для пропану сталу Генрі визначали за допомогою рівняння, наведеного у роботі [175]:

$$H = -1,4446 \cdot T^2 + 1172,3 \cdot T + 6833,3.$$

Згідно з [173], розчинність газу даного складу визначали як суму мольних часток розчинності:

$$x_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^n y_i x_i.$$

На рис. 3.19 наведено графіки для визначення сталих Генрі розчинності газу у воді.

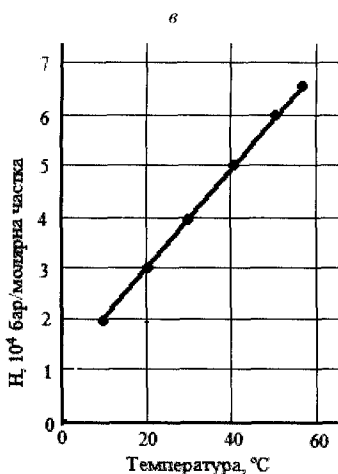
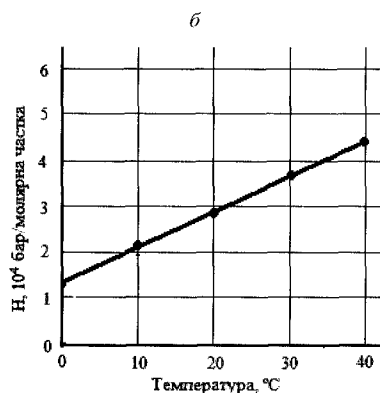
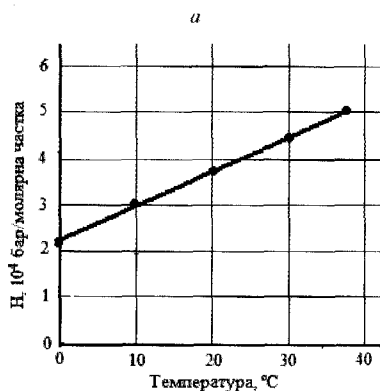


Рис. 3.19. Графіки для визначення сталих Генрі розчинності газу у воді: а – для метану [174]; б – для етану [174]; в – для пропану [175]

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Мольну розчинність газу у воді визначали для умов експерименту $x(p, T)$ (тиск 2,4 – 5,5 МПа, температура 275 – 283 К) та рівноважних умов гідратуутворення $x(p, T_{eq})$

$$x = c \cdot P^x \cdot T^y = 1,21 \cdot 10^{-3} \times P^{0,4} \cdot (T + 7,05)^{-0,28},$$

де x – молярна розчинність газу даного складу;

c – коефіцієнт регресії, Па^{0,4}/°С;

P – тиск газу, МПа;

T – температура газу (досліджувані фактори), °С;

x, y – показники степеневі регресивної функції.

Для встановлення оптимальної кореляційної залежності між коефіцієнтом інжекції газу в рідину вільним падаючим струменем і швидкістю гідратуутворення при моделюванні процесу гідратуутворення, згідно з вибраним способом, пропонується у формулу (3.8) ввести коефіцієнти α і β , записавши її у вигляді:

$$R = (\alpha \cdot k_p + \beta) \cdot (c_{sol} - c_{eq}) \cdot V_p,$$

де α і β – уточнюючі емпіричні коефіцієнти.

У ході експерименту коефіцієнт масопереносу k_p , який визначає швидкість утворення газогідрату при перемішуванні (створенні контакту фаз) струминним апаратом із вільним падаючим струменем, визначали через кількість спожитого за одиницю часу газу. Результати експерименту наведено у додатку А. Для розрахунків поверхневий натяг рідини σ брали в межах $4,56 \cdot 10^{-2} - 7,33 \cdot 10^{-2}$ Н/м [176], густину ρ_p за н.у. – 1000 кг/м³.

Із урахуванням формул (3.5) – (3.7) формулу (3.11), яка описує процес гідратуутворення при використанні вільного падаючого струменя для створення міжфазного контакту можна записати у вигляді:

$$R = \left(\alpha \cdot \frac{5,4 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho_p \cdot d_n^3 \cdot v_{ph}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin \alpha^*)^{-0,2} + \beta \right) \times \left(\frac{x(p, T) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} - \frac{x(p, T_{eq}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \cdot V_p.$$

Для встановлення значення об'ємного коефіцієнта масопереносу k_p , який визначає швидкість гідратуутворення, згідно з методикою, встановлювали вплив варіювання даного параметра як однофакторного експерименту. У ході оброблення отриманих експериментальних даних із застосуванням лінійної регресії було встановлено шукані значення коефіцієнтів α і β для пропонуваного реактора (способу гідратуутворення). Апроксимацію залежності швидкості гідратуутворення від коефіцієнта масопереносу виконано лінійною функцією:

$$y = \alpha \cdot k_p + \beta,$$

$$\text{де } y = \frac{R}{\frac{x(p, T_{sol}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} - \frac{x(p, T_{eq}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}}} \cdot V_p, (1/c),$$

α і β – емпіричні коефіцієнти;

k_p – об'ємний коефіцієнт масопереносу (досліджуваний фактор), 1/с.

Функція описується лінійним рівнянням регресії:

$$y = 1,242 \cdot k_p + 0,143.$$

Отже, емпіричне рівняння, яке описує процес утворення газових гідратів у реакторі, в якому контактування фаз здійснюється

вільним падаючим струменем рідини, матиме наступний вигляд:

$$R = \left(\frac{1,242 \cdot 5,4 \cdot 10^{-6} \cdot (\rho_p \cdot d_u^3 \cdot v_{pu}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin^*)^{-0,2} + 0,143 \right) \times \left(\frac{x(p, T_{sol}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} - \frac{x(p, T_{eq}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \cdot V_p = \left(\frac{6,71 \cdot 10^{-6} (\rho_p \cdot d_u^3 \cdot v_{pu}^3)}{\sigma \cdot V_p} \times \left(\frac{l_n}{d_n} \right)^{0,75} \cdot (\sin^*)^{-0,2} + 0,143 \right) \times \left(\frac{x(p, T_{sol}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} - \frac{x(p, T_{eq}) \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \cdot V_p$$

Порівняння отриманих експериментальної і розрахункової залежності швидкості гідратуутворення від коефіцієнта масопереносу надано на рис. 3.20.



Рис. 3.20. Експериментальні та розрахункові залежності швидкості гідратуутворення від коефіцієнта масопереносу

3.3. Обґрунтування параметрів формування газогідратної маси

3.3.1. Деформаційні процеси формування газогідратної маси

Процес виробництва газогідратних блоків, як і гранульованого газогідрату, складається із кількох технологічних операцій, серед яких найбільш відповідальною є їх

формування. На сьогодні у літературі вкрай недостатньо інформації, яка б кількісно характеризувала деформаційні (реологічні) властивості газогідратної маси. Тому існує необхідність у проведенні експериментів для встановлення параметрів, за допомогою яких можна описати процес ущільнення газогідратної маси у процесі формування газогідратних блоків за температури не вище 263 К.

Процес формування газогідратної маси здійснюється шляхом її стиснення. Під час прикладання сили до тіла по одній осі за відсутності бокових стінок виникають поперечні сили розтягу $F_{роз}$ (рис. 3.21, а).

Між гранями циліндричного зразка та плити преса вони урівноважуються з силами тертя $F_{тер}$. По довжині зразка існує місце, де сили розтягу $F_{роз}$ досягають найбільшого значення, а сили тертя $F_{тер}$ – найменшого (рис. 3.21, б). При збільшенні довжини зразка h ростуть сили розтягу і зменшується тертя на висоті $\frac{h}{2}$. Тому межа

міцності при стисненні зразків з пропорціями $d \approx h$ значно вища за $d < h$. У випадку наявності вертикальних стінок при стисненні газогідратної маси циліндричної форми поперечні сили розтягу $F_{роз}$, які при цьому виникають, будуть урівноважуватися силами реакції опору бічних стінок.

У результаті поверхневий шар гідратної маси буде краще ущільнений, ніж внутрішній (рис. 3.21, в). Тобто сформований газогідратний блок матиме неоднорідну пористість.

Враховуючи це та необхідність створення енергоефективної технології, ми пропонуємо формувати газогідратні блоки великих розмірів із суміші подрібненого і гранульованого газогідрату мінімальної пористості, взятих у відповідній пропорції [131]. Така конструкція газогідратних структур, як основи запропонованої газогідратної технології, дозволяє одночасно вирішити проблеми їх рівномірної пористості (щільності) в об'ємі зразка і максимально щільного укладання при транспортуванні та зберіганні.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТИВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

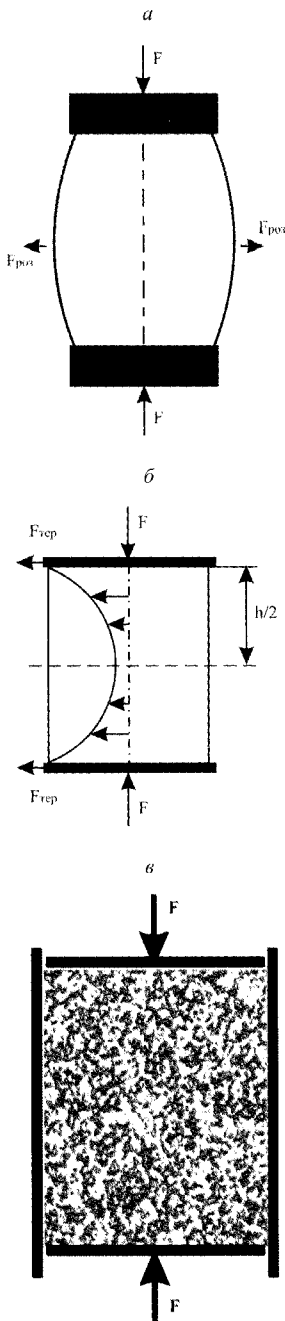


Рис. 3.21. Схеми стиснення зразків: а – поперечне розширення при стисненні тіла без вертикальних стінок; б – сили тертя, що виникають при стисненні тіла; в – неоднорідна пористість газогідратної маси після стиснення

Крім того, імовірність відколювання кутів від блоків призматичної форми у порівнянні з кубом буде значно нижчою. При формуванні газогідратної маси деформація ϵ виходить за межі пружної – об’єм зразка зменшується. Зовнішні сили виконують роботу, спрямовану на розрив зв’язків між кристалами, на зменшення об’єму порового простору та протидіють силам когезії (режеляції) між кристалами газогідрату і льоду при від’ємних температурах. У циліндрі, як протидія зовнішнім силам, виникає внутрішня напруга. Її величина залежить не лише від величини деформації тіла, а й від швидкості, з якою зовнішня сила діє на предмет. Під час формування шляхом удару внутрішня напруга буде достатньо великою порівняно з напругою, що виникне під час повільного стиснення. Внутрішня напруга, що виникає під час стиснення чи удару, проявляється у формі внутрішнього тертя і буде спрямована проти дії зовнішніх сил – у бік зменшення дії на зразок. Частина роботи при деформації зразка витрачається на його нагрівання. Саме тому існує залишкова деформація після дії зовнішніх сил. Отже, внутрішні сили виконують певну роботу. Оскільки функція $\sigma(l)$ нелінійна, то:

$$dA_{\text{вн.сил}} = F_{\text{пр}} \cdot dl = S \int_0^l \sigma^* \cdot d(l),$$

де F – сили пружності, Н;

dl – зміна величини деформації зразка, м;

σ^* – внутрішня напруга, яка виникає під час прикладання зовнішньої сили до зразка, Па;

S – площа поперечного перерізу зразка, м².

Уся робота визначається за формулою:

$$A_{\text{вн.сил}} = S \cdot \sigma \cdot l.$$

У результаті взаємодії зовнішніх і внутрішніх сил газогідратна маса починає ущільнюватись. Процес формування газогідратних гранул шляхом удару й ущільнення

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

газогідратної маси стисненням описується формулами відповідно:

$$(m_{\text{мол}} + m_{\text{гг}}) \cdot a \cdot l = m_{\text{мол}} \cdot g \cdot h_{\text{мол}} - S \cdot \sigma \cdot l;$$

$$(m_{\text{пл}} + m_{\text{гг}}) \cdot a \cdot l = Q^* \cdot l - S \cdot \sigma \cdot l,$$

де $m_{\text{мол}}$, $m_{\text{гг}}$, $m_{\text{пл}}$ – маса молота, газогідратної суміші та плити преса, кг;

a – прискорення, надане тілам, як рівнодійна прикладених сил, м/с^2 ;

Q^* – постійно діюча прикладена сила, Н;

$h_{\text{мол}}$ – висота падіння молота, м.

Сили, які виникають під час формування газогідратного блока, схематично зображені на рис. 3.22.

Однак, згідно запропонованої у [131] технології виробництва газогідратних блоків, на виході з установки їх температура повинна бути не вищою за 258 К. Враховуючи фізичні властивості газогідрату, можна зробити висновок, що тривалість процесу охолодження виготовлених блоків і, як наслідок, час їх знаходження у відповідній установці, не можуть задовольнити умови промислового виробництва. Тому газогідратну масу ми пропонуємо охолоджувати до моменту її формування у блоки. Причому рівень переохолодження повинен враховувати тепловий баланс операцій згідно із запропонованою технологією, оптимальну температуру зберігання гідратних блоків при атмосферному тискові та можливі втрати енергії під час транспортування і зберігання.

При деформації зразка газогідрату відбувається його часткова дисоціація навіть при термобаричних умовах, що відповідають його стабільності, крім того цей процес відбувається і при низьких, і при високих температурах. Дисоціацію спричиняють порушення цілісності кристалічної решітки та мікротріщини. При температурі, вищій за 273 К, відбувається утворення води, ріст зародків гідратоутворення. При стисненні зразка вода мігрує до міжкристалічного простору і викликає його швидку деформацію [177].

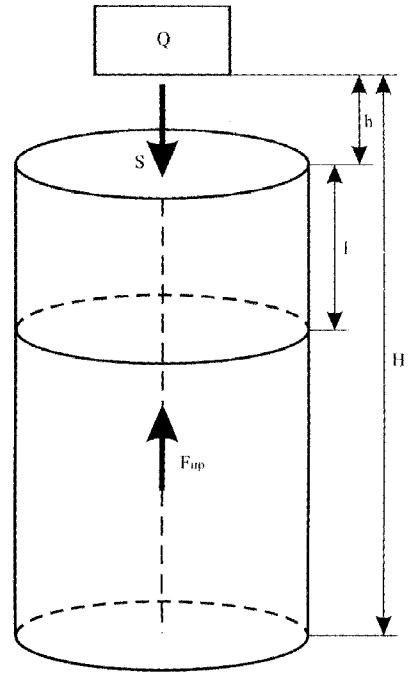


Рис. 3.22. Сили, що виникають під час уцілювання газогідратної маси

Порівняння механічної міцності гідрату метану і льоду аналогічної пористості показало, що відносна швидкість деформації льоду у 4,5 рази вища [132]. Для формування гранульованого гідрату метану при температурі 253 К необхідно прикласти у 10 разів більше зусилля порівняно із формуванням льодяних гранул [178]. При температурі, нижчій 273 К, гідрат метану в 20 раз міцніший за лід. Крім того, різниця зростає зі зниженням температури [177].

У процесі уцілювання газогідратної маси, крім дисоціації, за аналогією до спресування снігової маси виявляється кілька процесів. Під дією тиску за рахунок плавлення кристалів у місці дотику і подальшому їх змерзання проявляється процес режеляції. У разі порушення структури кристалів відбувається їх змерзання чи «злипання». Завдяки цим процесам з часом тріщини «лікуються» і маса, яку уцілювали, стає міцнішою. Через деякий час (5 – 10 годин) обробки міцність і твердість снігу підвищуються у 10 разів [179].

3.3.2. Дослідження реологічних властивостей газогідратної маси

Вимірювання деформацій газогідратної маси у процесі формування газогідратного блока під дією стискувального навантаження проведені для встановлення її основних реологічних параметрів. Для експериментальної перевірки запропонованих і теоретично обґрунтованих положень стосовно конструктивних і технологічних рішень виробництва газогідратних блоків великого розміру, які складаються із суміші подрібненого і гранульованого газогідрату, попередньо була отримана необхідна кількість газогідрату.

До моменту проведення експериментів кожену пробу газогідрату герметизували у поліетиленовому пакеті та зберігали при температурі 238 К. У кожному циклі виробляли в середньому 0,9 кг газогідрату. Його пористість становила в середньому 31%. Накопичений таким чином газогідрат було подрібнено (до 1 мм) і ретельно перемішано. Пористість отриманої маси становила близько 51%.

Із частини газогідрату були сформовані гранули, що мали пористість 0,01. Формування здійснювалось за допомогою пристрою (штампа), зображеного на рис. 3.23, при температурі 238 К. Для цього в корпус 3 поміщали наважку газогідрату (2,2 г). Пристрій закріплювали у вертикальному положенні та з висоти 0,9 м кидали вантаж масою 18,5 кг, який ударяв у торець верхнього штоку 1.

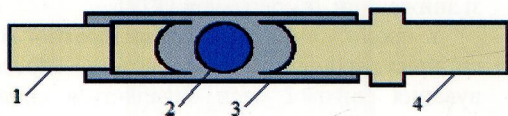


Рис. 3.23. Штамп для виготовлення газогідратних гранул: 1, 4 – верхній і нижній штоки з півсферичними заглибинами; 2 – гранула газогідрату; 3 – корпус

При падінні він ударяв із силою 169 Н. У результаті удару подрібнений газогідрат спресовувався практично до нульової пористості. Утворені гранули мали діаметр 14,5 мм і масу 2,2 г (рис. 3.24).

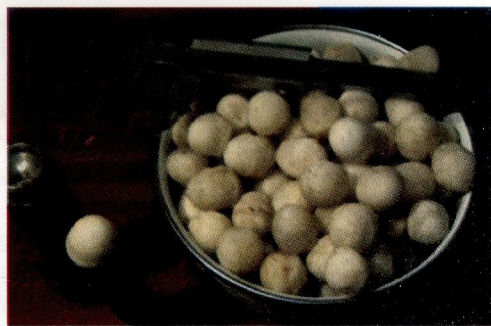


Рис. 3.24. Гранульований газогідрат і пристрій для його формування

Згідно з попередніми розрахунками, для формування газогідратного блока оптимальної структури на 1 дм^3 його об'єму необхідно змішати $0,52 \text{ дм}^3$ гранул (пористістю, близькою до 0) та $0,844 \text{ дм}^3$ подрібненого газогідрату з пористістю 0,5. Оскільки однією з найменш щільних укладок є кубічна (гранули вписано в кубічну решітку) вважаємо, що після спресування газогідратної маси отримаємо саме її. Після стиснення газогідратного блока він повинен мати такий склад: $0,52 \text{ дм}^3$ газогідрату пористістю, близькою до 0, та $0,48 \text{ дм}^3$ газогідрату пористістю 0,12. Середня пористість зразка становитиме 0,058.

Формування газогідратного блока проводили за допомогою пристрою, зображеного на рис. 3.25 та 3.26.

Перед проведенням експерименту температуру газогідрату підвищували до 253 К.

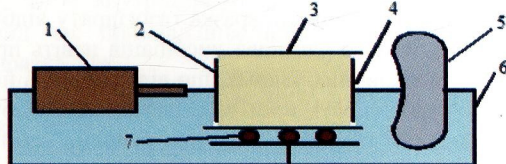


Рис. 3.25. Схема пристрою для вивчення деформації газогідратної маси під час її формування у блоки: 1 – гідравлічний прес; 2, 4 – поршині; 3 – циліндр; 5 – динамометр; 6 – рама; 7 – рухома опора



б

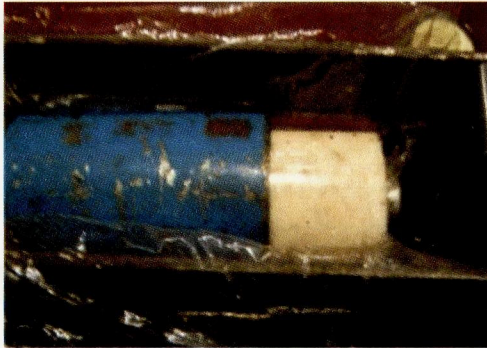
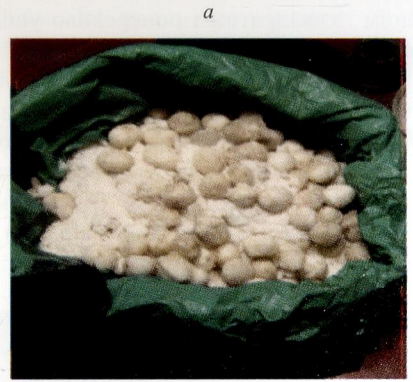


Рис. 3.26. Фото пристрою для вивчення деформації газогідратної маси під час її формування у блоки

Враховуючи те, що діаметр робочого циліндра 3 пристрою складає 81 мм (площа $50,24 \text{ см}^2$), а його робоча довжина – 120 мм, наважка зразка газогідрату, згідно з попередніми розрахунками, готувалася зі 110 г гранул і 375 см^3 подрібненого газогідрату. Наважку ретельно перемішували і засипали у форму (рис. 3.27).



б

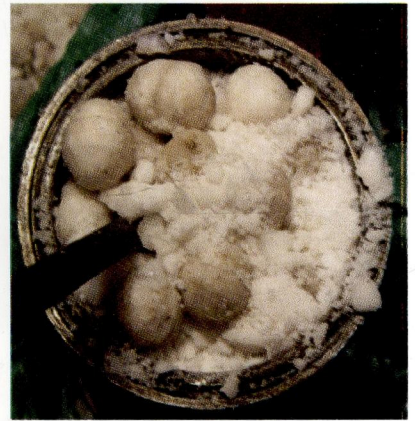


Рис. 3.27. Підготовка до формування газогідратного блока

Отриману суміш масою 430 г поміщали між двома поршнями 2 і 4 у металевому циліндрі 3. Циліндр встановлювали у пристрій. При цьому поршень 2 упирался у шток гідравлічного преса 1, а поршень 4 – у динамометр 5 (рис. 3.25 та 3.26). Усю конструкцію розміщували горизонтально і проводили формування.

Таким способом отримували зразки аналогічні до газогідратних блоків, згідно з запропонованою технологією (тільки менш за розміром) для проведення експерименту з визначення швидкості їх дисоціації.

Крім того, для вивчення реологічних властивостей газогідратної маси зразки готували, заповнюючи циліндр лише подрі-

ним газогідратом і попередньо ущільнювали до пористості 35 – 40%.

Суть експерименту полягала у фіксації прикладеної сили за допомогою динамометра 5 і скорочення зразка за положенням поршнів 2 і 4 при стисненні зразка газогідрату гідравлічним пресом. При цьому зусилля до зразка прикладалось від 6 до 48 кН із покроковим збільшенням на 6 кН.

При кожній передачі зусилля від преса до поршня його переміщення припинялось у той момент, коли зовнішня сила урівноважувалася внутрішньою напругою зразка. Після цього поршень, з'єднаний із пресом, фіксували, але при цьому внутрішня напруга зразка урівноважувалася через другий поршень пружиною динамометра. При цьому динамометр фіксував початкові значення зусилля (6, 12, ..., кН). Кожного разу після швидкого (прийнятно миттєвого) стиснення протягом хвилини через кожні 10 с фіксували деформацію (скорочення) зразка. Після закінчення хвилини стиснення повторювали, збільшуючи зусилля на 6 кН.

3.3.3. Встановлення параметрів формування газогідратної маси

Для обґрунтування параметрів формування газогідратних блоків необхідно встановити особливості процесу ущільнення газогідратної маси, які базуються на реологічній моделі, характеризуючи її напружено-деформований стан. У п. 3.3.1 теоретично обґрунтовано спосіб формування газогідратних блоків і рівняння, що описує фізичний процес ущільнення газогідратної маси. Однією із його складових є робота внутрішніх сил $A_{\text{вн. сили}}$ (сил пружності), які виникають як реакція на прикладені зовнішні сили. Вона визначається за вибраною чи експериментально встановленою реологічною моделлю, що характеризує напружено-деформований стан газогідратної маси як об'єкта ущільнення.

Експеримент із стиснення газогідратної маси, яка складалась із суміші порошкоподібного та гранульованого газогідрату, від-

повідно до описаної вище методики, було проведено з метою встановлення її реологічних параметрів. Об'єктом вивчення також були параметри деформації (осадки) зразка при поступовому (покроковому) збільшенні навантаження та її залежність від пористості та початкової температури.

Методику експерименту розроблено, виходячи із варіювання параметра h (величини деформації) при ступінчатих і постійних значеннях внутрішньої напруги σ^* як однофакторного експерименту. Для цього після кожного прикладання зусилля до зразка протягом однієї хвилини вимірювали величину осадки. Результати вимірювань подано на рис. 3.28 та у додатку Б.

За результатами експерименту визначено рівняння регресії для математичного опису залежності величини осадки газогідратного зразка від величини створюваного ступінчатого навантаження виконаного ступеневою функцією:

$$P = a \cdot h^b,$$

де P – тиск, створений на зразок, МПа;

a і b – емпіричні коефіцієнти;

h – осадка газогідратного блока (досліджуваній фактор), мм.

Далі рівняння прологарифмували і перепозначили, увівши $\bar{Y} = \ln P$, $\bar{A} = \ln a, b \cdot \bar{X}$, а $X = \ln h$. Отримали лінійне рівняння $\bar{Y} = \bar{A} + b \cdot \bar{X}$. У ході регресивного аналізу значення емпіричних коефіцієнтів a та b визначалися за методом найменших квадратів. Отримане рівняння для апроксимації експериментальних даних і коефіцієнти подано у табл. 3.4.

Установлені залежності вказують на сильний прямий кореляційний зв'язок: осадка газогідратного блока зростає зі збільшенням стискального зусилля (навантаження). Відхилення між експериментальними і розрахунковими даними складають $\Delta x = 15\%$.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

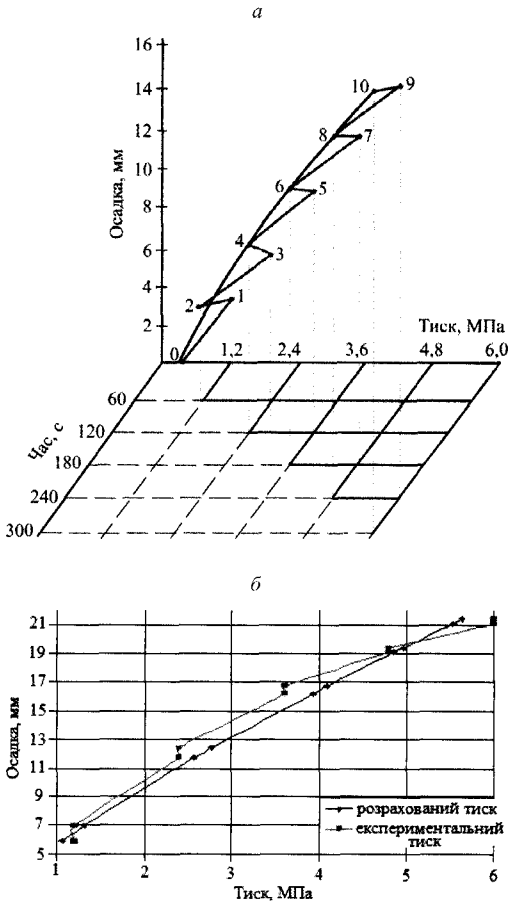


Рис. 3.28. Деформація (осадка) зразка газогідрату під час створення ступінчатого навантаження: а – діаграма; б – графік

У результаті одновісного компресійного стиснення довжина зразків газогідрату скорочувалася на 21,3 – 21,6 мм, при цьому середня пористість блока знаходилася у межах 0,06 – 0,08. Отримані у результаті формування зразки газогідрату циліндричної форми ($d = 81$ мм, $h = 102,6$) мали по об'єму рівномірне розподілення гранул зразка без проявів їх руйнування чи деформації (рис. 3.29).

Таблиця 3.4. Апроксимація дослідних даних степеневою функцією

Фактор	Нормальний тиск на зразок, МПа	
	$P = 0,103 \cdot h^{1,3}$	
Осадка	коефіцієнт кореляції	коефіцієнт варіації
	$r = 0,990$	$\nu = 0,035$

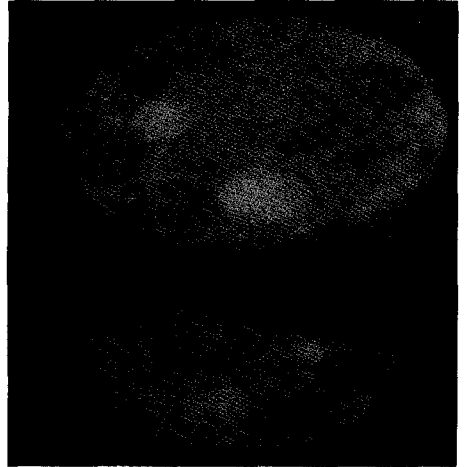


Рис. 3.29. Сформований газогідратний блок у розрізі

На основі отриманих результатів вимірювань осадки зразків h для кожного випадку прикладання постійного навантаження σ_i^* ($\sigma_i^* = const$) побудовано реологічну діаграму, зображену на рис. 3.30. Розглянемо відрізок OA (рис. 3.30) та відрізки 0 – 1, 2 – 3, 4 – 5, 6 – 7, 8 – 9 (рис. 3.28, а). З експериментальних даних видно, що для кожного такого випадку, коли $\sigma_i^* = const$, відносна деформація змінюється незначно (у межах $0,0108 \leq \epsilon_0 \leq 0,0121$). Для вибору рівняння регресії, що описує залежність напруги σ^* від миттєвої деформації ϵ_0 , було використано програму CurveExpert 1.3.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

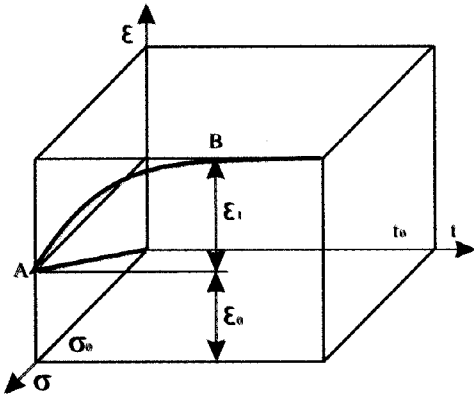


Рис. 3.30. Реологічна діаграма ущільнення газогідрату при постійному навантаженні $\sigma_0 = const$

Із коефіцієнтом кореляції $r = 0,84$, що свідчить про тісний прямий зв'язок, залежність носить лінійний характер і її можна описати наступним чином (аналогічно до закону Гука):

$$\sigma^* = E_0 \cdot \varepsilon_0, \quad (3.12)$$

де σ^* – внутрішня напруга, Па;
 E_0 – модуль миттєвої деформації, Па;
 ε_0 – миттєва деформація.

Розглянемо, як змінюється із часом деформація повзучості. Для цього проаналізуємо відрізок АВ (рис. 3.30) та відрізки 1 – 2, 3 – 4, 5 – 6, 7 – 8, 9 – 10 (рис. 3.28, а). При незмінній нарузі зразка спостерігається згасаюче з часом скорочення – повзучість. Деформація не є рівномірною.

Отримані дані наростання відносної деформації повзучості для кількох таких газогідратних блоків температурою 250 – 259 К та кінцевою пористістю 0,1 – 0,06 наведено у додатку Б, табл. Б2. Використовуючи експериментальні дані зміни відносної деформації ε_1 з часом τ , за допомогою програми CurveExpert 1.3 встановлено, що їх залежність може бути апроксимована експоненційним рівнянням наступного вигляду:

$$\varepsilon_1 = A' \cdot (1 - e^{-B'\tau}), \quad (3.13)$$

де A' , B' – емпіричні коефіцієнти;
 ε_1 – відносна деформація повзучості;
 τ – час, с.

Оскільки експеримент виконано у п'яти повтореннях, то для виконання регресивного аналізу використали метод найменших квадратів. Отриману залежність подано у табл. 3.5 та показано на рис. 3.31.

Таблиця 3.5. Апроксимація дослідних даних експоненційною функцією

Фактор	Відносна деформація повзучості зразка газогідрату	
Час	$\varepsilon_1 = 0,0089(1 - e^{-0,076\tau})$	
	коефіцієнт кореляції	коефіцієнт варіації
	$r = 0,973$	$v = 0,045$

Середня відносна похибка δ між експериментальними й обчисленими за регресійним рівнянням даними склала $\pm 3,767\%$. Отже, важливою складовою процесу ущільнення є осадка, що відбувається за рахунок деформації повзучості (відрізок АВ). Скорочення газогідратного зразка, згідно із результатами проведених експериментів, може відбуватися на 33 – 36% лише за рахунок деформації повзучості. Процес скорочення проходить без прикладання додаткових зусиль. Таке протікання процесів пластичної деформації призводить до зниження пружних і росту пластичних властивостей. Зростання пластичності веде до зменшення кількості енергії, необхідної для ущільнення зразка (у даному випадку газового гідрату).

У результаті виконаних вимірювань абсолютної деформації повзучості h_1 з часом τ маємо нелінійну залежність. Підбір функції, яка описує залежність виконували методом найменших квадратів. Для проведення регресивного аналізу вибрали показникову функцію:

$$h_1 = A \cdot e^{B\tau},$$

де A і B – емпіричні коефіцієнти;
 h_1 – абсолютна деформація повзучості, м.

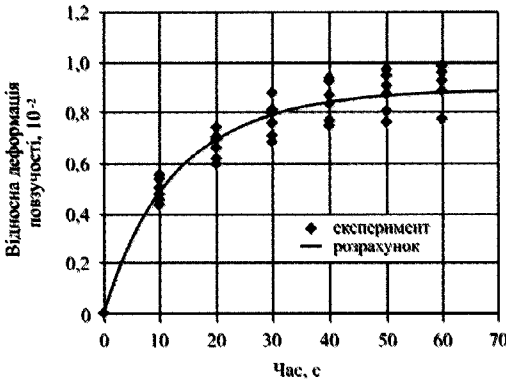


Рис. 3.31. Графік відносної деформації повзучості зразка газогідрату з часом при постійному навантаженні

Увівши змінні $\bar{Y} = \ln h_1$, $\bar{A} = \ln A$ і $B\tau$, перейшли до лінійного рівняння $\bar{Y} = \bar{A} + B\tau$ для апроксимації експериментальної залежності між параметрами. У ході регресивного аналізу визначено емпіричні коефіцієнти. Отримане рівняння та коефіцієнти наведено у табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Апроксимація дослідних даних показниковою функцією

Фактор	Зміна абсолютної деформації повзучості зразка газогідрату з часом, м/с	
Час	$h_1 = 7,429 \cdot e^{-0,047\tau}$	
	коефіцієнт кореляції	коефіцієнт варіації
	$r = 0,992$	$v = 0,057$

Установлено, що із коефіцієнтом кореляції $r = 0,992$ зв'язок є нелінійним і оберненим. На рис. 3.32 подано графік зміни швидкості абсолютної деформації зразка газогідрату при прикладанні постійного навантаження з часом для експериментальних та розрахункових даних.

Швидкість деформації з часом поступово зменшується, прямуючи до постійної величини $- 0,5 \cdot 10^{-5}$ м/с, що узгоджується з результатами, наведеними у роботі [177]. Відносна похибка δ між експериментальними і розрахунковими даними склала $\pm 5,7\%$.

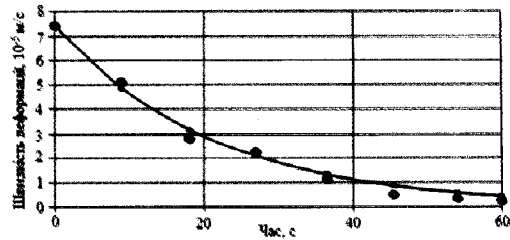


Рис. 3.32. Експериментальна та розрахункова швидкості абсолютної деформації повзучості зразка газогідрату при прикладанні постійного навантаження

Аналіз відомих реологічних моделей показав, що зміна деформації з часом описується у моделі пружно-в'язкого тіла Кельвіна-Фойгта (паралельне з'єднання пружного і в'язкого елементів):

$$\sigma^* = \varepsilon_1 \cdot E_1 + \eta \cdot \frac{d\varepsilon_1}{d\tau}, \quad (3.14)$$

де E_1 – модуль тривалої деформації, Па;
 η – коефіцієнт в'язкості, Па·с.

Розв'язавши диференціальне лінійне рівняння першого порядку (3.14) при постійних напругах $\sigma^* = const$ за допомогою підстановки $\varepsilon_1 = v(\tau) \cdot u(\tau)$ та розподілу змінних, маємо:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma^*}{E_1} + C \cdot e^{-\frac{E_1}{\eta} \cdot \tau},$$

де C – постійна інтегрування, яка визначається у точці A реологічної діаграми з початковою умови $\tau = 0$, $\varepsilon_1 = 0$ і дорівнює:

$$C = -\frac{\sigma^*}{E_1}.$$

Тоді на відрізьку $A-B$ величина відносної деформації повзучості буде:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma^*}{E_1} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E_1}{\eta} \cdot \tau} \right). \quad (3.15)$$

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Прийнявши, що $A' = \frac{\sigma^*}{E_1}$, $B' = \frac{E_1}{\eta}$ (з (3.13) і (3.15), обчислено і подано у табл. 3.7 значення параметрів E_1 та η .

Таблиця 3.7. Реологічні параметри газогідратної маси, які були визначені експериментально

Миттєва деформація	Деформація повзучості	
модуль початкової деформації E_0 , МПа	модуль тривалої деформації E_1 , МПа	коефіцієнт в'язкості η , МПа·с
26 – 369	134 – 674	1781 – 8905

Для встановлення реологічної моделі, яка адекватно описуватиме стан газогідратної маси, необхідно розглянути і процес розвантаження. Оскільки температура блока не перевищує 259 К, газогідратну масу можна вважати сухою. При цьому вдало імітувати синтезований та ущільнений газогідрат може сухий пухкий та спресований сніг. Враховуючи як візуальну подібність, так і подібність фізичних параметрів між газогідратом і спресованою сніговою масою, можна вважати визначені реологічні параметри газогідратної маси для випадку навантаження і розвантаження рівними [180].

Загальна деформація газогідратного блока для кожного випадку прикладання постійного навантаження складається із суми миттєвої та деформації повзучості:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1,$$

де ε – загальна деформація;

ε_0 і ε_1 описуються рівняннями (3.12) і (3.15).

Аналогічно до моделі Хоенемзера-Прагера ущільнення снігу [181], модель процесу ущільнення газогідратної маси можна уявити послідовним з'єднанням лінійно-деформованого тіла і пружно-в'язкого тіла Кельвіна-Фойгта (рис. 3.33).

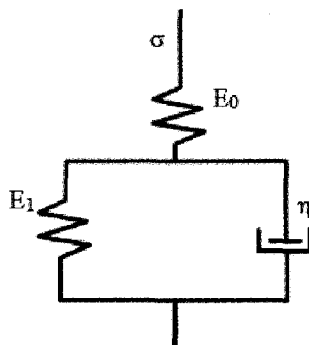


Рис. 3.33. Реологічна модель напружено-деформованого стану пружно-в'язкого тіла, яка описує процес формування газогідратної маси (тіло Хоенемзера-Прагера)

Рівняння запропонованої моделі тіла Хоенемзера-Прагера має вигляд [182]:

$$E_0 \cdot n \cdot \frac{d\varepsilon}{d\tau} + \varepsilon H = n \cdot \frac{d\sigma^*}{d\tau} + \sigma^*, \quad (3.16)$$

де $n = \frac{\eta}{E_0 + E_1}$ – час релаксації;

$H = \frac{E_0 \cdot E_1}{E_0 + E_1}$ – тривалий модуль деформації.

У випадку постійної напруги $\sigma^* = \text{const}$ рівняння (3.16) набуде вигляду звичайного диференціального лінійного рівняння першого порядку:

$$E_0 \cdot n \frac{d\varepsilon}{d\tau} + \varepsilon H = \sigma^*. \quad (3.17)$$

Розв'язавши рівняння (3.17), отримаємо вираз, що описує залежність деформації тіла від часу:

$$\varepsilon(\tau) = \frac{\sigma}{H} + \left(\frac{\sigma}{E_0} - \frac{\sigma}{H} \right) \cdot e^{-\frac{H}{E_0 n} \tau}. \quad (3.18)$$

Як слідує із (3.18), інтенсивність відносної деформації, при прикладанні постійного зусилля, знижується від початкового значення $\varepsilon(\tau) = \frac{\sigma}{E_0}$ (у випадку $\tau = 0$) зі швид-

кістю $\left(\frac{d\varepsilon^2}{d\tau^2} < 0\right)$ до $\varepsilon(\tau) = \frac{\sigma}{H}$, коли $\tau \rightarrow \infty$,

що відповідає отриманим експериментальним даним.

Відомо, що на зміну реологічних властивостей газогідратної маси впливає її температура. Однак відчутними вони є тоді, коли початкова температура змінюється у межах 10 – 15 К [177]. У випадку пропонуваного способу виробництва газогідратних блоків таких змін температури не передбачено, тому дослідження впливу даного фактора не проводилось.

За допомогою встановленої моделі деформації пружно-в'язкого тіла (за формулою (3.18) розраховано тиск, необхідний для формування гідратних блоків потрібної пористості, та визначено час для виконання цього процесу (час витримки прикладеного зусилля) (додаток Б, табл. Б14). На основі отриманих даних побудовано графік залежності тиску, створюваного на одиницю площі від часу прикладання зусилля (рис. 3.34).

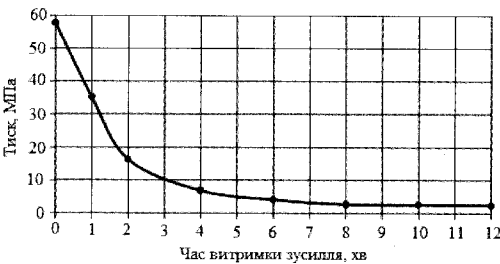


Рис. 3.34. Залежність тиску, необхідного для формування газогідратного зразка від часу витримки зусилля

Як видно із графіка, зображеного на рис. 3.34, тиск, необхідний для спресовування зразка газогідрату до встановленої пористості (0,08 – 0,1), при подовженні часу витримки зусилля, різко знижується. Оптимальною є тривалість формування у межах 7 – 9 хв. При цьому, у порівнянні з короткотривалим процесом (наприклад, удар), витримка протягом 8 хв дозволяє зменшити тиск формування газогідрату з 57,2 до 2,7 МПа.

3.4. Дослідження процесу безперервного виробництва газового гідрату

Однією з важливих проблем, що затримують промислове впровадження газогідратних технологій, є загроза неконтрольованого накопичення газогідрату на поверхні обладнання й утворення гідратних пробок. Як наслідок, може значно ускладнитися здійснення технологічного процесу виробництва газогідрату аж до повної зупинки. Виходячи із цього, крім вибору ефективного способу гідратоутворення, не менш важливим є організація безперервного процесу виробництва шляхом розв'язання проблеми безперервної циркуляції матеріальних потоків між апаратами газогідратної установки.

Як відомо, процес утворення макроструктур (розміром більше ніж 1 мм) газогідрату відбувається в результаті коагуляції мікрочастин одночасно з процесом гідратоутворення (у безперервному процесі одночасно з утворенням зародків і масовим ростом кристалів). У разі надлишку води в процесі гідратоутворення при температурі вище за 273 К штучно утворений газогідрат являє собою утворену в результаті коагуляції кристалів аморфну пористу гідратну масу зі значною кількістю захопленої води. Ця маса є досить податливою (пластичною), при механічній дії легко віддає основну частину вільної води, але при цьому легко ущільнюється. Хоча адгезія такої маси з рідини до твердого із вмістом гідрату до 50% (як показали наші візуальні спостереження в ході експериментів) при температурі вище за 273 К є незначною. Однак руйнування виділеної й ущільненої гідратної маси потребує значних зусиль і в багатьох випадках, навпаки, призводить до його подальшого злипання, ущільнення й утворення гідратних пробок. Як ілюстрація до сказаного, на рис. 3.35 наведено етапи процесу сепарації водогазогідратної суміші через фільтрувальний елемент у поршневі допоміжного реактора лабораторної газогідратної установи й ущільнення газогідрату шляхом віджимання води.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ



Рис. 3.35. Етапи сепарації водогазогідратної суміші (видалення води через фільтрувальний елемент у порішні демонстраційного реактора лабораторної установки)

Для вирішення поставленої проблеми пропонується процес, що здійснюється в реакторі, обмежити утворенням елементарних структур газогідрату, попереджуючи їх коагуляцію, а після виведення водогазогідратної суміші з реактора активізувати процес коагуляції шляхом зміни термобаричних умов та уповільнення перемішування, завершивши його до моменту надходження потоку на сепарацію. Виходячи з цього, необхідно провести експериментальні дослідження для встановлення оптимальних умов запобігання процесу коагуляції газогідратної маси в реакторі (без зниження ефективності основного процесу) й умов його активізації за межами реактора.

Для процесу безперервного виробництва (у тому числі й газогідрату) характерним є те, що після виходу системи (установки) на запланований режим роботи настає рівно-

вага. У разі застосування як контактного пристрою на основі струминного апарата з вільним струменем та розміщення редуктора на лінії вводу рівноважний тиск підтримується автоматично компенсацією відповідної кількості газу, що ввійшла до складу газогідрату. Для підвищення ефективності способу контактування газу і води подачу газу підживлення доцільно здійснювати шляхом його барботування у нижню частину реактора. При цьому запропонована схема технологічного процесу передбачає, що подальша циркуляція газу в об'ємі реактора відбуватиметься без залучення додаткового обладнання. Для здійснення безперервного процесу виробництва газогідрату обов'язковим є створення умов для постійного і безперебійного його виведення з реактора, подачі в реактор газу і води та відведення тепла гідратоутворення. При цьому найбільш відповідальною складовою процесу є його виведення з реактора. Складність полягає у тому, що в межах термобаричних параметрів процесу проявляється властивість швидкого укрупнення (агломерації) газогідратних структур у результаті процесу коагуляції мікрочастинок. Однак накопичення твердої гідратної фази є небажаним, оскільки призводить до ускладнень, пов'язаних із закупорюванням технологічних ліній і застійних зон реактора, погіршення тепловідведення і, як наслідок, – масообміну. У цьому випадку необхідно вибрати конструкцію реактора без можливих застійних зон та організувати рівномірне розподілення подачі струменів води по поверхні рідини в реакторі. Як показали попередні експерименти, для безперешкодного виведення водогазогідратної суміші з реактора її концентрація не повинна перевищувати 20 – 25%.

Виходячи із запропонованого способу гідратоутворення та необхідності постійної рециркуляції води в реактор як сировини і робочого тіла для здійснення барботування газу в об'єм рідини, цілком логічним буде також передбачити виведення з реактора разом із водогазогідратною сумішшю основної кількості теплоти гідратоутворення.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

У зв'язку з незначною концентрацією газогідрату в потокові такий спосіб тепловідведення дозволить відмовитися від використання способу охолодження через стінки реактора або вбудованого теплообмінника. Отже, утилізація енергії гідратоутворення у зовнішньому теплообміннику буде максимально простою й ефективною.

У попередніх дослідях з вивчення якості інжекції газу і перемішування вмісту реактора вільним падаючим струменем було зафіксовано якісне барботування газу в рідину при тискові в насадці 8,5 – 11,5 МПа. При цьому значна частина газу не встигала (і не могла теоретично) ввійти до складу газогідрату й у вигляді бульбашок виходила із рідини. У той же час швидкість гідратоутворення при такому тискові на пряму залежить від температури процесу, яка у свою чергу залежить від швидкості відведення тепла гідратоутворення. Отже, при якісному контактуванні фаз та настанні рівноважних умов основним параметром, що обумовлює швидкість гідратоутворення, є спосіб утилізації тепла.

Мінімальна температура води, яка подаватиметься в реактор, може становити 273 – 274 К. Охолодженням потоком сиринного газу можна нейтралізувати незначну кількість тепла, а максимальна температура процесу обмежується рівноважними параметрами стабільності газогідрату. Виходячи з економічних і технічних міркувань, можна передбачити здійснення процесу за наближеними до рівноважних термобаричними умовами (у межах 274 – 281 К та 3,8 – 5,5 МПа).

Порівняння кількості енергії, яку можна нейтралізувати при нагріванні води, наприклад від 273 К до 281 – 288 К, і кількості енергії, яка виділяється при гідратоутворенні, показує, що на виході з реактора концентрація гідрату становитиме менше ніж 15%. Причому керувати кінетикою процесу гідратоутворення при сталому тискові газу можна за рахунок зміни температури циркуляційного потоку рідини.

Очевидно, що при наближенні термобаричних параметрів у реакторі до рівноваж-

них гідратоутворення швидкість процесу знизиться. У той же час, при збільшенні масової витрати циркуляційного потоку (при постійному тискові газу) може збільшитися швидкість гідратоутворення або параметри процесу стануть більш жорсткими – знизиться температура в реакторі (якщо обмеженням буде площа контакту фаз).

Аналогічно, при наближенні процесу до рівноважних гідратоутворення знизиться швидкість коагуляції гідратних частинок. Якщо при цьому врахувати механічну дію при перемішуванні струменем рідини, то можна зробити висновок, що виділення твердої гідратної фази не відбудеться. Тобто коагуляції мікрочастинок газогідрату можна завадити активним перемішуванням вмісту реактора в поєднанні з проведенням процесу при відносно м'яких термобаричних умовах.

Отже, застосування як контактного пристрою гідратоутворення струминного апарата з вільним струменем гідратоутворення дозволяє здійснити процес безперервного виробництва, який було проведено у Полтавському НТУ ім. Юрія Кондратюка.

Метою експерименту було підтвердження принципової можливості здійснення теоретично обґрунтованого безперервного виробництва газогідрату за допомогою струминного апарата з вільним струменем. Як відомо, проблемою, що перешкоджає організувати процес безперервного виробництва, є неконтрольоване виділення твердої фази з водогазогідратної суміші і, як наслідок, – утворення гідратних пробок у обладнанні. Для вирішення проблеми запропоновано виводити утворений газогідрат за межі реактора до моменту його коагуляції. При цьому відповідно до запропонованого способу в експерименті передбачається робити це з одночасною циркуляцією потоку рідини (переважно води) у напрямку «реактор – сепаратор – теплообмінник – реактор» з метою відведення тепла гідратоутворення й утвореного газогідрату.

Схему установки для проведення експерименту наведено на рис. 3.15, а її фото зображено на рис. 3.36.

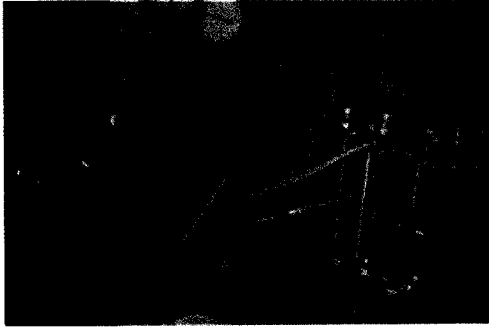


Рис. 3.36. Фото лабораторної газогідратної установки у компоновці для відпрацювання технології безперервного виробництва газового гідрату

Виведена з реактора через штуцер 6 водогазогідратна суміш (потік III) надходить до сепаратора 12. У ньому відділення основної частини вільної води відбувається за рахунок перепаду тиску між об'ємом сепаратора і вивідною лінією IV, що створюється при роботі насоса 17. Фільтрація води при цьому відбувається через фільтрувальний елемент, який вмонтовано у поршень 11. Крім того, передбачено можливість ущільнення гідратної маси шляхом переміщення поршня 11 за допомогою гідравлічного преса через шток 10. Склад газу аналогічний до попередніх експериментів (CH_4 – 92,8%; C_2H_6 – 5,1%; C_3H_8 – 2,1%). Температуру в термокамері підтримували на рівні 276,1 К. Діаметр форсунки гідравлічної мішалки становив 2,05 мм. Об'єм реактора – 5,4 л, сепаратора – 1,4 л, теплообмінника разом із трубопроводом – 1,1 л заповнили дистильованою водою.

Проведено її вакуумування з періодичним включенням в роботу насоса 17. Продували газом лінію його подачі. Витіснили газом із реактора 2,2 л води, із сепаратора 0,6 л. Кут відхилення реактора від вертикалі – 30° . Рівень води у боковому оглядовому вікні становив близько 1/3 його діаметра. Для насичення води газом піднімали тиск в реакторі й сепараторі до 2,4 МПа (нижче рівноважних умов гідратоутворення) із періодичним включенням насоса 17 і поступовим підвищенням тиску рідини в лінії

подачі до 9 МПа. Газовий редуктор налаштували на підтримання постійного тиску газу в реакторі на рівні 3 МПа. Для початку процесу утворення газогідрату відкрили вентилі доступу газу в реактор, одночасно вкочали насос 17. Для здійснення процесу налаштували подачу води до насадки під тиском 9 МПа з витратою 6 л/хв.

За рахунок створення перепаду тиску між лінією всмоктування насоса 17, сепаратором 12 і реактором 1 відбувалася циркуляція рідини (водогазогідратної суміші) з реактора через вивідний штуцер 6 до сепаратора, а з нього вода до насоса 17. При цьому газогідрат накопичувався в сепараторі. Рідина до і після насоса 17 проходить через теплообмінники 18, розміщені у ванні з температурою 273 К (ванна наповнена водою з льодом). У них відбувається утилізація тепла гідратоутворення, виведеного з реактора потоком рідини.

Завданням роботи було встановлення переваг безмашинного процесу контактування фаз на основі струминного апарату; уявлення способу відведення тепла гідратоутворення шляхом циркуляції матеріального потоку через теплообмінник, розташований за межами реактора; визначення можливості керування процесом коагуляції газогідратної маси для запобігання заупорюванню реактора та подальшого здійснення її ефективної сепарації в одному технологічному циклі.

При проведенні серії попередніх досліджень було відмічено залежність швидкості коагуляції від рівня перевищення значення термобаричних параметрів процесу гідратоутворення над рівноважними для такого складу газу та від концентрації газогідрату в суміші. Також відмічено залежність процесу коагуляції від інтенсивності (та способу) перемішування та форми реактора (наявності застійних зон в об'ємі реактора).

Виходячи з технічних особливостей лабораторної газогідратної установки, позитивним результатом вважалася безперебійна її робота до моменту заповнення об'єму сепаратора газогідратною масою. Із проведених шести повторень у чотирьох із них експеримент пройшов без ускладнень. У

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

двох інших спостерігалася нерівномірна робота плунжерного насоса, яка характеризувалася різкими провалами подачі рідини і падінням тиску до атмосферного.

Оскільки згідно зі схемою (рис. 3.15), по лінії руху матеріального потоку насос 17 розташований за сепаратором 12, а отже, вихід із нього приєднували у лінії всмоктування насоса, то утворення закупорювання на цій лінії призводило до створення в ній певного рівня розрідження. Якщо тиск у лінії падав нижче рівноважного стабільності гідрату цього складу – відбувалася його дисоціація. У свою чергу утворені газові бульбашки призводили до перебоїв у подачі рідини.

Отже, запропонований спосіб виробництва газогідрату на основі струминного апарата з вільним падаючим струменем дозволяє здійснити безперервний технологічний процес. Однак при створенні промислових установок слід передбачити розміщення насоса для прокачування матеріального потоку через сепаратор і теплообмінник на мінімальній відстані від реактора та обов'язково перед сепаратором.

Таким чином, експериментально підтверджено принципову можливість здійснення безперервного процесу виробництва газогідрату. Експериментально встановлено можливість керування процесом коагуляції газогідрату для попередження закупорювання технологічного обладнання гідратною масою у результаті фазового розділення водогідратної суміші. Експериментально встановлено параметри керованості фазового розділення водогідратної суміші. Експериментально виявлено, що при наближенні термобаричних умов до рівноважних гідратуутворення та при перемішуванні швидкість коагуляції гідратних структур уповільнюється. Процес гідратуутворення у реакторі запропоновано обмежити на рівні елементарних структур, а їх коагуляцію з подальшим фазовим розділенням здійснювати за його межами.

Оскільки основною перешкодою для здійснення безперервного процесу виробництва газогідрату є його властивість закупорювати технологічне обладнання, запропоновано виводити газогідрат із реактора у

складі водогідратної суміші концентрацією до 15%. Крім того, така суміш виводиться до моменту коагуляції гідратної маси. У процесі промислового виробництва довжина лінії виведення водогідратної суспензії, швидкість її руху та створені термобаричні умови повинні бути такими, щоб у ній здійснювалася початкова стадія агрегації частинок.

3.5. Дослідження процесів коагуляції при гідратуутворенні

Експеримент проведено з метою підтвердження можливості керування процесом коагуляції газогідратної маси і встановлення основних параметрів процесу. Для цього лабораторну газогідратну установку укомплектували основним реактором 1 із механічною мішалкою 3, пристроєм для барботування газу 4 і теплообмінником 5 (рис. 3.37).

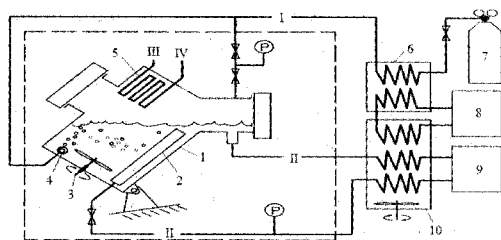


Рис. 3.37. Схема газогідратної установки у комплектації для встановлення параметрів процесу коагуляції елементарних структур газогідрату: 1 – реактор; 2 – фільтр; 3 – механічна мішалка; 4 – пристрій для барботування; 5, 6, 10 – теплообмінники; 7 – газовий балон; 8 – холодильний агрегат; 9 – насос; потоки: I – газ; II – вода; III, IV – холодоносій

Методика експерименту аналогічна попереднім дослідженням; газ, що використовувався, також мав ідентичний склад гомологів метану: CH_4 – 92,8%; C_2H_6 – 5,1%; C_3H_8 – 2,1%. Температуру в термокамері установки підтримували на рівні 276,1 К. Діаметр робочого органа механічної мішалки – 55 мм. Пристрій для барботування виготовлений із металеві сітки та має площу поверхні 12 см².

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Об'єм реактора, теплообмінника і з'єднувальних трубопроводів заповнювали дистильованою водою. Проводили її вакуумування з періодичним включенням у роботу насоса 9. Потім продули лінію подачі газу. Витіснили газом із реактора 2,2 л води (отже, залишилося 3,2 л). При цьому рівень води в оглядовому вікні, яке при такому положенні реактора є боковим, становить близько третини його діаметра. Для насичення води газом підняли його тиск в реакторі до 1 МПа (нижче за рівноважних умов гідратування). Процес насичення прискорили періодичним включенням насоса 9.

Газовий редуктор налаштували на підтримання постійного тиску газу в реакторі на рівні 3,4 МПа. Для початку процесу утворення газогідрату відкрили вентилі доступу газу в реактор. Після напрацювання в реакторі максимальної кількості газогідрату (початку нестабільної роботи насоса) процес зупинили. Після цього тиск в реакторі скинули до 1 МПа (нижче за рівноважних умов стабільності газогідрату) і тим самим викликали дисоціацію газогідрату. Таку операцію проводили для структурування води. Після цієї операції і після кожної наступної повторності в експерименті установку витримували для вирівнювання температури протягом 40 хв.

У попередніх експериментах була приблизно визначена температура холодоносія при його циркуляції у теплообміннику, розташованому в реакторі, при якій не відбувається утворення на його поверхні значної льодяної кірки. Тому температура потоку III (рис. 3.37) становила 268 К.

За рахунок створення перепаду тиску між лінією всмоктування насоса з реактором 1 відбувалася циркуляція води з реактора через вивідний штуцер фільтра до теплообмінника, потім у насос, а з нього знову в теплообмінник і далі в реактор через штуцер. Основна маса газогідрату не може пройти через фільтр і тому залишається у реакторі. Теплообмінники 6 і 10 розміщено у ванні із температурою 273 К (ванна наповнена водою з льодом). У них відбувається

утилізація тепла гідратування, виведеного з реактора потоком рідини.

Швидкість обертання робочого органа мішалки – 600 об/хв (підібрано попередньо дослідним шляхом). Параметри експерименту: тиск газу (постійний) – 2,4 МПа, температура (початкова) – 276 К, кількість води в реакторі – 3,7 л. Реактор 1 орієнтували у просторі таким чином, щоб рівень води у боковому вікні становив половину його висоти. Із характеристик установки відомо, що в такому випадку при роботі механічної мішалки 3 в реакторі застійні зони відсутні.

Перемішування розпочинали відразу після підвищення тиску до запланованого. Проводили спостереження на предмет установа параметрів і моменту утворення твердої фази в об'ємі реактора як в процесі гідратування і перемішування, так і після зупинки механічної мішалки. Причому після зупинки мішалки 3 припиняли циркуляцію холодоносія (потоки III, IV) у теплообміннику 5.

Крім того, процес коагуляції газогідрату вивчали в процесі його утворення в демонстраційному реакторі газогідратної установки, укомплектованого струминним апаратом з вільним падаючим струменем.

У ході експерименту для встановлення основних параметрів процесу коагуляції газогідратної маси основним джерелом інформації були візуальні спостереження процесу через вікна реактора (фото і відеофіксація). Потім їх зіставляли з відповідними параметрами процесу. Із міркувань скорішого досягнення системою рівноважних умов (в цьому випадку за рахунок підвищення температури) початковий тиск (2,4 МПа) брали дещо нижчим, ніж у попередньому експерименті. Такі умови настали приблизно через 95 с від початку експерименту при підвищенні температури в реакторі до 279,9 К.

Через 8 – 10 с від початку перемішування вода в реакторі помутніла і вже через 15 с стала схожою на молоко. При цьому протягом часу перемішування, яке тривало 240 с, у водогазогідратній суміші не спостерігалося жодних ознак виділення твердої фази. У той же час краплі рідини, які пот-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

рапили на стінки реактора і його елементи, а починаючи з п'ятої хвилини, коли концентрація газогідрату досягла певного рівня і суміш в патрубку оглядового вікна, де утворилася застійна зона, стали утворювати желеподібну структуру. Потім через 30–90 с (залежно від повторюваності) спостерігалися ознаки явного фазового розділення (рис. 3.38 та 3.39).

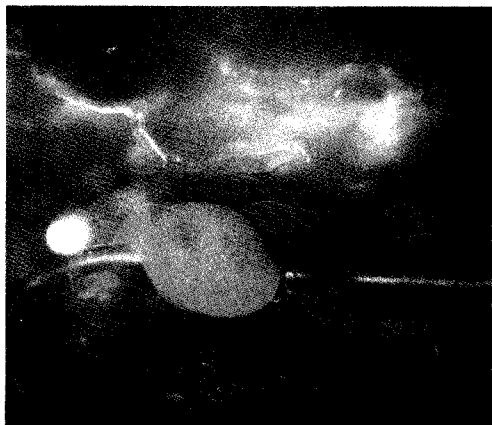


Рис. 3.38. Початок фазового розділення газогідрату за умов, наближених до рівноважних в основному реакторі лабораторної установки

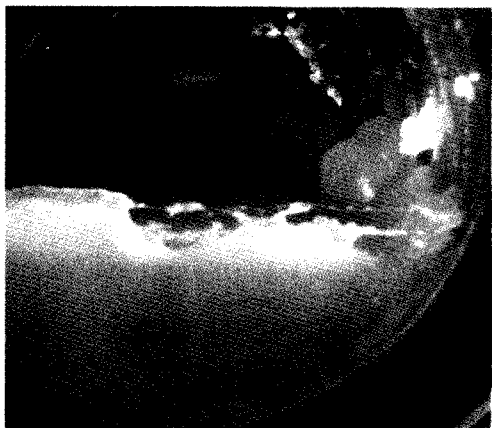


Рис. 3.39. Початок фазового розділення газогідрату за умов, наближених до рівноважних в основному реакторі лабораторної установки

Це ж саме відбувалося після припинення перемішування в усьому об'ємі реактора. Схожа картина спостерігалась у процесі утворення гідрату в демонстраційному реакторі (рис. 3.40 та 3.41). Однак, на нашу думку, через те, що для цього складу газу термобаричні умови були більш жорсткими, а концентрація гідрату на момент фіксації була досить високою, вміст реактора до моменту припинення перемішування являв собою досить нестійку суспензію гідратних частинок у воді (за розрахунками вміст газогідрату становив 24%). Причому ці частинки були помітні навіть неозброєним оком (в об'ємі над поршнем) і мали досить однорідний розмір (близько 0,2–0,4 мм) (рис. 3.40).

При цьому після припинення перемішування, на відміну від першого випадку, фазове розділення в результаті активної коагуляції наступало вже через 3–5 с (рис. 3.41). Крім того, у розчині залишалася значна частина газогідрату розміром менше 0,1 мм.

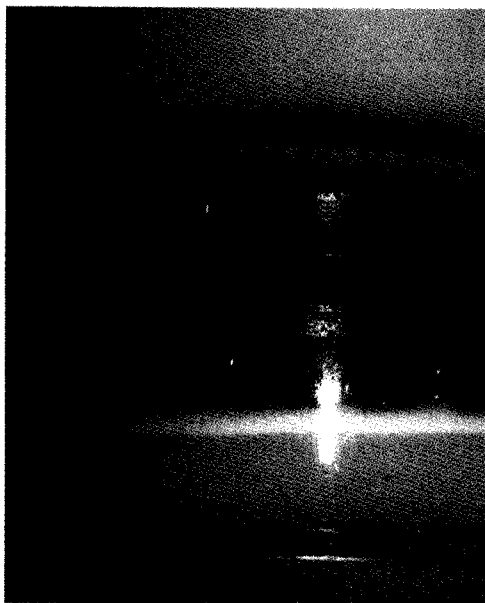


Рис. 3.40. Вивчення процесу коагуляції газогідрату в демонстраційному реакторі газогідратної установки: фазовий стан вмісту реактора при перемішуванні вільним падаючим струменем

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

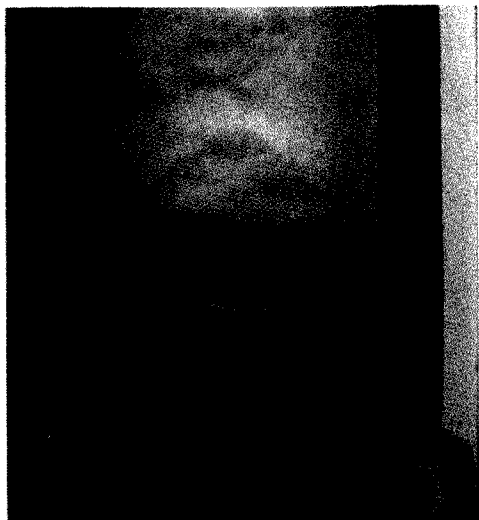


Рис. 3.41. Вивчення процесів коагуляції газогідрату в демонстраційному реакторі газогідратної установки: процес фазового розділення вмісту реактора через 25 с після припинення перемішування

На рис. 3.40 добре видно, як через фільтруючий елемент поршня, який має розмір вічок 0,1 мм, проходить напівпрозора рідина без видимих ознак утворення твердої фази. При цьому в утвореній під поршнем застійній зоні спостерігалась коагуляція частинок газогідрату, які пройшли через фільтр (помітно було візуально).

Як показали візуальні спостереження через вікно основного реактора, обладнаного механічною мішалкою, утворені майже в усьому об'ємі рідини, після припинення перемішування, аморфні на вигляд структури до моменту явного фазового розділення (агломерації і сливання частинок гідрату) є надзвичайно податливими і мають високу пористість.

Отже, встановлено, що при наближенні термобаричних умов до рівноважних і при активному перемішуванні швидкість коагуляції гідратних частинок уповільнюється (позитивного результату досягнуто, коли тиск був на 0,3 – 0,5 МПа вищий від рівноважного гідратоутворення для такої температури). Протилежні умови, навпаки, активізують процес.

У ході проведення серії експериментів визначено область параметрів процесу гідратоутворення для запобігання коагуляції газогідрату (рис. 3.42).

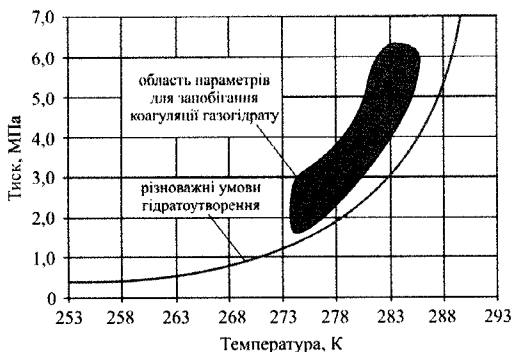


Рис. 3.42. Область параметрів процесу гідратоутворення для запобігання коагуляції газогідрату за умови активного перемішування (склад газу: CH_4 – 92,8 %; C_2H_6 – 5,1 %; C_3H_8 – 2,1%)

Отже:

- процес гідратоутворення з метою запобігання коагуляції газогідрату (і, як наслідок, закупорювання реактора) необхідно здійснювати за близьких до рівноважних термобаричних умов;

- перевищення концентрації гідрату у суміші, вищій за певну критичну, призводить до активного виділення твердої фази газогідрату, а тому необхідно здійснювати її постійне виведення;

- у процесі промислового виробництва довжина лінії переміщення водогазогідратної суміші від реактора до сепаратора, швидкість її руху та створені термобаричні умови мають бути такими, щоб до моменту надходження цільового продукту до сепаратора в ній відбулась її якісна коагуляція.

3.6. Технологія газогідратного компримування

3.6.1. Теоретичні дослідження технології газогідратного компримування

Газодобувними підприємствами України експлуатується близько 230 газових і газоконденсатних родовищ. Значна частина з них знаходиться на завершальній стадії розробки. У міру поступового зниження пластового тиску виникає ситуація, коли тиск газу, що надходить із свердловин, не дозволяє провести його якісну підготовку і подати в магістральний трубопровід без додаткових заходів по його компримуванню.

Недоліком традиційного способу експлуатації газових і газоконденсатних родовищ на завершальній стадії розробки при суттєвому зниженні продуктивності свердловин, тиску газу та зміні його складу є обмеженість його застосування внаслідок невідповідності технічних можливостей і характеристик компресорних агрегатів у згаданих умовах експлуатації і, перш за все, при падінні пластового тиску нижче 2,5 – 3 МПа [183].

Пропонується спосіб експлуатації газових і газоконденсатних родовищ (свердловин) у період зниження пластового тиску, аж до повного їх виснаження, із застосуванням установки для підготовки природного газу, яка позбавлена цих недоліків. Ця установка використовує принципи газогідратного й ежекторного компримування.

Технічним результатом застосування установки є скорочення терміну відбору запасів вуглеводневої сировини з покладів на завершальній стадії розробки, збільшення величини потенційних видобувних запасів, крім того відпадає необхідність у використанні дорогого і складного в обслуговуванні компресорного обладнання.

Процес утворення газогідрату ендотермічний, а розкладання – екзотермічний. Теплота розкладання гідрату метану ($CH_4 \cdot 6H_2O$) на газ і рідку воду складає 54,2 кДж/моль [184]. Газові гідрати термо-

динамічно стабільні, коли майже повністю заповнено (не менше ніж 95%) хоча б один із типів порожнин (вважається, що саме великі порожнини). Особливо це стосується гідратів структури $KC-II$ [185]. Деякі гази (N_2 , O_2 , CO_2 та ін.), що заповнюють лише незначну частину порожнин гідратної решітки, своєю присутністю (як правило, при $P > 101$ кПа) помітно підвищують критичну температуру розкладання гідрату [9, 186, 187].

Теплофізичні властивості гідратів залежать від їх густини [9]. При її збільшенні теплофізичні властивості газових гідратів наближаються до властивостей льоду. Проте було встановлено, що гідрати володіють значно меншою теплопровідністю, ніж лід. Теплопровідність льоду складає 2,2 Вт/(м·К), тоді як гідрати вуглеводнів – $0,50 \pm 0,01$ Вт/(м·К) [188]. У роботі [189] показано, що теплопровідність газогідрату різко зростає з наближенням їх щільності до максимальної (до 2,1 Вт/(м·К)). При щільності зразків 680 кг/м³ коефіцієнт теплопровідності становить $\lambda = 0,39$ Вт/(м·К).

Процесом гідратоутворення є фазовий перехід першого роду, що містить дві стадії:

- утворення критичних зародків кристалізації;
- ріст кристалів [6].

Для гідратів метану $CH_4 \cdot 6H_2O$ при $T_0 = 280$ К і $\Delta T = 1$ К з урахуванням того, що $\sigma' = 30$ мДж/м²; $\Delta H = 54$ кДж/моль; $\rho = 900$ кг/м³, радіус критичного зародка знаходимо $r_{cr} \approx 45$ нм. Збільшення переохолодження (пересичення) веде до зменшення r_{cr} і, навпаки, зі зменшенням ΔT радіус критичного зародка збільшується.

За виникненням зародків гідратів слідує друга стадія фазоутворення – масова кристалізація – одночасний ріст великої кількості центрів кристалізації, що утворилися [190]. У системі «чиста вода – газ», як і у випадку з нуклеацією, основний ріст гідратів відбувається на міжфазній поверхні «вода – газ» навколо зародків кристалізації, де є достатня кількість молекул води і газу.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Це так званий поверхнєво-плівковий ріст гідратів. У статичних умовах гідратоутворення (без перемішування вмісту реактора) після появи центрів кристалізації гідрат розповсюджується і займає всю вільну поверхню контакту «вода – газ», утворюючи на ній плівку гідрату [6].

Радіальна швидкість росту плівки гідрату на поверхні контакту «газ – вода» в реакторі без перемішування складає сотні мкм/с. У роботах [6, 191] для радіальної швидкості розповсюдження плівки гідратів метану і етану на вільній поверхні «вода – газ» наводяться значення до 0,05 – 0,7 мм/с залежно від величини переохолодження і тиску. За даними різних авторів [192, 193], товщина плівки гідрату для газів, погано розчинних у воді, у початковий момент свого утворення складає 5 – 10 мкм, і до моменту зупинки гідратоутворення збільшується до 50 – 150 мкм. Для газів, розчинних у воді (наприклад CO_2), гранична товщина кірки гідрату, що утворюється на міжфазній поверхні «гідратоутворювач – вода», має значення до 800 мкм [194].

У [195] для радіальної швидкості росту гідратів метану v_r на вільній поверхні контакту «вода – газ» запропоновано наступний вираз:

$$v_r = a \cdot \exp\left(\frac{\Delta T}{10P} \cdot b\right),$$

де a і b – коефіцієнти, величини яких залежать від тиску.

Після перекриття вільної поверхні води кіркою гідрату швидкість гідратоутворення різко зменшується (відразу після перекриття осьова швидкість росту гідратів складає приблизно 1 – 3 мм/год і далі експоненціально сповільнюється з часом практично до нуля [6, 195]). Це пов'язано з тим, що тепер швидкість росту гідратів лімітується дифузиею молекул води і газу до фронту гідратоутворення через плівку гідрату. Такий механізм росту гідратів отримав назву об'ємно-дифузійного [6]. Ріст гідратів на існуючих центрах кристалізації енергетич-

но вигідніший, ніж утворення нових центрів [196].

Для продовження процесу росту газових гідратів необхідне руйнування кірки гідрату і постійне оновлення міжфазної поверхні «вода – газ». Це зазвичай досягається шляхом перемішування вмісту реактора.

Дослідження багатьох авторів показали [23], що в загальному вигляді швидкість росту гідратів можна виразити через співвідношення типу:

$$r = \alpha \cdot \Delta T^\beta,$$

де r – швидкість поглинання газу при гідратоутворенні;

α і β – константи, значення яких залежать від енергії на перемішування компонентів системи.

У роботі [197] для кількісного опису швидкості утворення гідратів запропоновано напівемпіричну модель кінетики гідратоутворення метану й етану на базі експериментальних даних у реакторі з мішалкою в ізобарно-ізотермічних умовах. Було встановлено, що швидкість росту газових гідратів залежить від площі міжфазної поверхні «вода – газ», тиску, температури, переохолодження, інтенсивності перемішування. Для швидкості гідратоутворення запропоновано наступний вираз:

$$r = A \cdot a_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \times \exp\left(-\frac{\alpha}{\Delta T^\beta}\right) \cdot p^\gamma,$$

де r – швидкість гідратоутворення (витрата газу в процесі його входження до складу гідрату), моль/м³·с;

A – передекспотенційна константа;

a_s – площа контакту «вода – газ», м²;

ΔE – уявна енергія активації гідратоутворення, кДж/моль;

α, β, γ – емпіричні константи.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Константи α, β, γ і енергія активації ΔE були визначені експериментально через кількість спожитого у процесі гідратування газу, а площу газорідного контакту – шляхом вимірювання контуру вихорів, утворених механічною мішалкою, для різних швидкостей перемішування при атмосферному тискові.

У роботі [196] наведена кінетична модель утворення гідратів метану й стану, в якій як рушійну силу процесу автори використовували різницю леткості розчиненого газу і рівноважної леткості газу при заданій температурі в реакторі (f і f_{eq}). Вона має два кроки: дифузія молекул газу з рідини до поверхні кристала та їх інтеграція у структуру кристала. Для швидкості росту окремої частинки гідрату (монокристала) було запропоновано наступний вираз:

$$\left(\frac{dn'}{dt}\right) = K^* \cdot A^* \cdot (f - f_{eq}), \quad (3.19)$$

де n' – кількість газу, що вступив у реакцію з водою за час t , моль/с;

K^* – кінетична константа, що характеризує масообмін на поверхні частинки гідрату й істотно залежна від витрати енергії на перемішування;

A^* – площа поверхні частинки, м²;

f і f_{eq} – леткість газу у гідратуотворюючій системі за умов здійснення процесу і за рівноважних умов відповідно, МПа.

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d},$$

де k_r – константа швидкості «реакції», моль/м²·МПа·с;

k_d – коефіцієнт масопереносу навколо частинки гідрату, моль/м²·МПа·с.

Згідно даної моделі рушійною силою процесу є відмінність у леткості розчиненого газу в трифазній системі. Леткість газу f і f_{eq} визначає концентрацію молекул газу в об'ємі води і в приконтатному шарі

на межі «рідина – газ». Щоб визначити швидкість утворення кристалів газогідрату, автори визначили площу поверхні кристалів з використанням другого моменту розподілу частинок за розміром μ_2 . Загальну швидкість процесу гідратування отримують після інтеграції виразу (3.19) за розміром усіх частинок:

$$\begin{aligned} r(t) &= \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} \cdot \varphi(r, t) dr = \\ &= 4\pi \cdot K^* \cdot \mu_2 \cdot (f - f_{eq}), \end{aligned}$$

де μ_2 – другий момент розподілу частинок гідратів за розмірами, який визначається наступним чином:

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} r^2 \cdot \varphi(r, t) dr,$$

де $\varphi(r, t)$ – функція розподілу частинок за часом.

Ґрунтуючись на спостереженні, що константа швидкості не залежить від перемішування при швидкості обертання мішалки вище 400 об/хв, автори прийшли до висновку, що опір масопереносу навколо кристалів усунено і K^* є константою внутрішньої швидкості «реакції».

Skovborg і Rasmussen [172] проаналізувавши модель Englezos, запроповану в роботі [196], використали її для розрахунку кількості спожитого газу, збільшивши масштаб часу. Виявили, що при цьому витрата зростає з часом, тоді як у експерименті вона зменшувалась. Вони припустили, що витрата газу в процесі гідратування не залежить від загальної площі твердої фази і тому вона залежить не від швидкості інтеграції молекул у кристалічну структуру, а від інтенсивності масопереносу газу в рідину. При зміні значення характеризуваної константи швидкості цього масопереносу вони отримали кращу відповідність між експериментальними даними і моделлю. Але з цього випливає, що газорідний масоперенос є лімітуючою стадією процесу гідра-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

тоутворення. На основі проведеного аналізу Skovborg і Rasmussen запропонували спрощену модель швидкості поглинання газу при гідратоутворенні, де вона залежить тільки від переносу газу в рідку фазу:

$$\frac{dn}{dt} = k_L \cdot A_{(g-1)} \cdot C_{w_0} \cdot (x_{int} - x_b),$$

де k_L – коефіцієнт, що характеризує масообмін на поверхні частинки гідрату, м/с;

$A_{(g-1)}$ – площа міжфазної поверхні «вода – газ», м²;

C_{w_0} – початкова концентрація молекули води, моль/м³;

x_{int} – молярна частка газу у воді, що знаходиться у рівновазі з газом на міжфазній поверхні «вода – газ» при температурі T і тиску P ;

x_b – молярна частка газу в об'ємі води у рівновазі з гідратом при температурі T і тиску P .

Згідно даної моделі витрата газу є функцією коефіцієнта масопереносу від площі газорідного контакту і різниці концентрацій газу у воді між контактами «вода – газ» і «вода – гідрат». Використовуючи дані Englezos, наведені у роботі [196] для отримання загального коефіцієнта масопереносу, було виявлено, що середнє абсолютне відхилення вимірних і розрахункових значень витрати газу становить для метану 22% і 14% для етану. Модель була поширена і на інші гідратоутворюючі компоненти, але це означає, що вони повинні мати аналогічний коефіцієнт масопереносу.

Основні фізичні принципи, закладені у вищезазначеній моделі, наступні:

– в об'ємі рідкої фази гідрати знаходяться у рівновазі з рідиною;

– на міжфазній поверхні «вода – газ» ці дві фази знаходяться у рівновазі одна з одною;

– перехід газу з міжфазної поверхні «вода – газ» в об'єм рідкої фази відбувається відповідно до теорії граничної дифузії у плівках.

Gaillard, Monfort і Peytavy [198], вивчаючи зародження, ріст і агломерацію кристалів гідрату метану по його витраті з рідкої фази згідно теорії кристалізації, запропонували вираз для максимальної норми витрати газу, оснований на емпіричній кореляції. Експерименти засвідчили наявність індукційного періоду і швидкість гетерогенного зародкоутворення була виражена як:

$$J_p = k_{p_0} \cdot \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \cdot (f - f_{eq})^m \cdot u^{m'},$$

де J_p – швидкість зародкоутворення, моль/с;

u – швидкість рідини, м/с;

f і f_{eq} – рушійні сили процесу [196];

k_{p_0} , A , m і m' – константи швидкості росту.

Для визначення швидкості росту був запропонований наступний вираз:

$$G = K \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (f - f_{eq})^m \cdot u^d \cdot L^b,$$

де G – швидкість росту кристалів, м/с;

L – розмір кристала гідрату, м;

K , E , m , d і b – константи.

В основі моделі лежить швидкість агломерації частинок гідрату залежно від ймовірності зіткнення двох частинок і їх коагуляція. Gaillard і співавтори, у зв'язку з наявністю рідкої вуглеводневої фази, не могли виміряти розподіл частинок за розмірами, але зуміли передбачити витрату газу, яка узгоджується з експериментальними даними. Отже, аналогічно до висновків Skovborg і Rasmussen [172], Gaillard і співавтори показали, що швидкість утворення гідратів слабо залежить від розподілу частинок за розміром.

У роботі [198] Gaillard, Monfort і Peytavy представили вираз для максимальної витрати газу без балансу складу. На його основі Monfort із співавторами [199], використовуючи експериментальні дані, отримані для напівбезперервного процесу гідратоутворення, запропонували напівемпіричну модель витрати газу для етану і пропану з двома рушійними силами:

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

$$R_{Mon} = K \cdot (\Delta T^2 + \Delta f^2)^{b_1} \cdot \omega^{b_2} \cdot a_s^{b_3},$$

де R_{Mon} – витрата газу за моделлю Monfort, моль/хв;

ω – швидкість перемішування, 1/хв;

a_s – площа поверхні кристалів гідрату в одиниці об’єму рідини, м²/м³;

b_1, b_2, b_3 – емпіричні коефіцієнти.

Коефіцієнти b_1, b_2, b_3 для пропану становлять відповідно 0,54; 0,97 і 0,15, з чого випливає, що швидкість перемішування ω має переважний вплив на витрату газу, у порівнянні з об’єднаною рушійною силою і площею газорідного контакту. Monfort і співавтори запропонували вираз для визначення середньої швидкості росту кристалів, що корелює з рушійною силою процесу і швидкістю перемішування:

$$\bar{V} = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \cdot \omega^d \cdot \Delta f^m,$$

де \bar{V} – лінійна швидкість росту кристалів, м/с.

Для опису вплив швидкості перемішування на середній розмір і загальне число гідратних частинок Неггі та співавтори [200] запропонували модель гідратоутворення на основі розчинності газу, процесів первинного та вторинного зародкоутворення, росту кристалів та їх агломерації. У роботі [200] Неггі та співавтори підтвердили, що поглинання газу є взаємодією першого порядку, де рушійною силою процесу є різниця між концентрацією метану на межі «газ – рідина» і в об’ємі рідини:

$$r = k_L \cdot a \cdot (C_{int} - C_b),$$

де a – площа газорідного контакту на одиницю об’єму рідини, м²/м³;

C_{int} – концентрація газу біля межі «газ – рідина», моль/м³;

C_b – концентрація газу в об’ємі рідини, моль/м³.

Дана модель повністю описує процес гідратоутворення, а масовий баланс газу – зміну його концентрації в об’ємі з часом і містить другий момент розподілу часток за розмірами. Аналізуючи залежність збільшення початкового середнього діаметра кристалів і зменшення їх кількості від швидкості перемішування вмісту реактора, Неггі та співавтори прийшли до висновку, що міжфазна поверхня «газ – рідина» повинна бути постійним джерелом зародків гідрату, але первинне зародкоутворення також може відбуватися і в об’ємі рідини. Значення первинної нуклеації на межі й в об’ємі рідини запропоновано визначати з наступних виразів:

$$S = \frac{C_b}{C_{int}},$$

$$B_1 = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{B}{\log^2 S}\right),$$

де S – пересичення;

B_1 – первинна швидкість зародження ядер кристалізації, кількість ядер/м³·с;

B – діаметр кристалів, м.

Швидкість росту кристалів виражається у вигляді:

$$G = k_g \cdot (C_b - C_{eq}),$$

де k_g – константа швидкості росту кристалів, см²/моль·с;

C_{eq} – концентрації газу на поверхні кристалів гідрату, що визначається розчинністю газу при експериментальному тиску і рівноважній температурі, моль/м³.

Коефіцієнт k_g містить у собі переміщення молекул газу з об’єму рідини до поверхні кристалів і їх включення до структури гідрату. На відміну від висновків, запропонованих у роботі Englezos [196], Неггі висловив думку, що входження газу до складу гідрату не є лімітуючою стадією.

Спостережуване Негті й описане у роботі [201] збільшення кількості гідратних частинок з часом при високій швидкості перемішування доводить вплив вторинного зародкоутворення на їх загальний баланс.

У процесі гідратоутворення виділяється значна кількість тепла. Теплопередача може також обмежити процес гідратоутворення, однак вона не врахована у будь-якій з вищезазначених моделях.

На сьогодні відомо тільки одну модель процесу гідратоутворення з точки зору концепції переносу тепла Varaminian [202]. Об’єднавши опис енергетичного балансу монокристала з виразом молярної швидкості росту сферичної частинки, запропоновано вираз для визначення швидкості утворення гідратів:

$$\frac{dn_{hyd}}{dt} = -\frac{4 \cdot \pi \cdot h}{\Delta H} \cdot r_p^2 \cdot (T_i - T_{exp}),$$

де n_{hyd} – кількість гідрату, моль;

ΔH – ентальпія гідратоутворення, Дж/моль;

h – коефіцієнт конвективної теплопередачі, W/K·м²;

r_p – радіус сферичної частинки, м;

T_i – температура за нормальних умов, К;

T_{exp} – експериментальна температура, К.

Згідно моделі рушійною силою процесу є різниця температур між рівноважною температурою твердої та рідкої фаз та температурою експерименту. Загальну швидкість гідратоутворення встановили шляхом введення функції щільності на загальну площу поверхні кристала. Модель була розроблена на основі експериментальних даних для реактора з мішалкою Englezos [196].

Для всіх запропонованих моделей росту гідратів емпіричні коефіцієнти залежать від параметрів експериментального обладнання. Це означає, що коефіцієнти, знайдені для однієї системи, не розповсюджуються на інші. Не існує кінетичних моделей, які не залежать від масообмінних ефектів у системі. У той же час запропоновані моделі

росту газогідратів (за винятком Varaminian [202]) не враховують ефекти теплообміну.

Наявні дані з кінетики утворення гідратів свідчать про низькі швидкості процесу та низький ступінь перетворення води в гідрат. Така обставина істотно стримує практичне використання явища гідратоутворення і оснований на ньому газогідратних технологій [203].

3.6.2. Вплив ефекту самоконсервації газового гідрату на швидкість його дисоціації

Більшість газогідратних технологій передбачають процес дисоціації газогідрату на газ і воду. Перш за все це стосується технологій, де фазові переходи утворення та дисоціації газогідрату лежать в їх основі (у даному випадку це процес газогідратного компримування). Однак при цьому слід враховувати можливість прояву ефекту самоконсервації його поверхні шаром льоду, що призводить до уповільнення чи припинення фазового переходу.

Дане явище практично одночасно було виявлене Davidson [204], Handa [205], Якушевим В.С. та Істоміним В.О. [206, 207]. Суть виявленого явища полягає у неповній дисоціації газових гідратів при $T < 273$ К і $P = 0,1$ МПа [204, 205] та тривалому існуванні [206, 207]. У деяких областях P – T діаграми гідрат буде перетворюватися на лід на поверхні. Температура нижче 273 К та скидання тиску до атмосферного спричиняє зменшення різниці хімічних потенціалів води $\Delta\mu$ до від’ємних значень [23].

Стабільність газогідратів залежить від вологості, можливості сублимації вологи з поверхні зразка, температури навколишнього середовища, сформованості кірки, форми та розмірів зразка. Основним фактором, який впливає на дисоціацію великих зразків газогідрату, є відношення площі поверхні до маси зразка.

У роботі [208] ефект самоконсервації інтерпретується як реалізація метастабільного стану газового гідрату в значно перегрітому

стані, захищеного від поверхневого розкладання («плавлення») шаром льоду.

Дисоціація частинок гідратів метану розміром 20 – 50 мкм в інтервалі температур 148 – 253 К з погляду структурних перетворень являє собою безперервний перехід гідратів метану зі структурою *KC-I* в гексагональний лід (звичайний лід) [209, 210].

У роботі [211] запропоновано припущення про дифузійний режим дисоціації гідратів. Розраховані в рамках моделі коефіцієнти дифузії метану через кірку льоду на поверхні частинок гідрату метану за порядком величини співпадали з теоретичними коефіцієнтами дифузії метану в гексагональному льодові [212]. Отже, крижана оболонка, що утворюється в інтервалі температур 268 – 271 К, повинна бути менш пористою і текстура досконалішою, ніж шар льоду, що утворюється при дисоціації гідратів при 198 К [209, 210].

Вивчення поверхні зразків гідратів, що частково розклалися, методами електронної мікроскопії виявило, що при $T < 240$ К крижане покриття на поверхні гідратів не було суцільним (чого не спостерігалось при $T > 240$ К), а складалося з окремих кристалів, розміром декілька мікрон [211, 212].

При температурі вище 193 К на поверхні гідратів спостерігалось утворення великої кількості дрібних частинок льоду [213, 214]. В інтервалі 193 – 210 К ці частинки мали приблизно однакову форму і щільність. На відміну від цього при $T > 230$ К поверхня гідратів покривалася крижаною кіркою. Утворення крижаної кірки супроводжувалося зменшенням кількості газу, що виділяється. Автори роботи [214] припустили, що під кіркою льоду розвивається тиск газу, близький до рівноважного тиску дисоціації, забезпечуючи тим самим стійкість гідратів.

У роботі [215] досліджено вплив зміни тиску та температури на кінетику дисоціації та стабільність штучних гідратів метану при атмосферному тиску. Для цього одні зразки нагрівали повільно (на 10 К за годину) при атмосферному тиску, а для інших –

різко скидали тиск від рівноважного до атмосферного при температурі 205 – 289 К. При скиданні тиску за температури 205 К зразки залишалися стабільними при атмосферному тиску.

На межі гідрату та льоду може утворюватися зона рекристалізації [216]. Залежно від умов зберігання гідрат може частково трансформуватися на лід та навпаки. Це відбувається за рахунок дифузії газу до межі поділу «гідрат – лід».

3.6.3. Компримування газу за газогідратною технологією

Процес переведення вуглеводневих газів у газогідратну форму потребує певних термобаричних умов. У той же час і традиційні технології раціонального використання вуглеводневих газів виявляються неефективними при зниженні тиску газу нижче певного рівня. Це стосується, наприклад, попутного нафтового газу (ПНГ), природного газу родовищ, що знаходяться на завершальній стадії розробки, шахтного газу. У зв'язку з цим для підвищення його тиску газу доводиться використовувати компресорне обладнання. Окрім дорогих і вимогливих до складу газу компресорів відомі й більш економічні процеси – підвищення тиску газу з використанням струминних апаратів. Переваги ежекторного компримування перед компресорними станціями полягають у високій експлуатаційній надійності, відсутності рухомих деталей, незначних капітальних витратах та мінімальній кількості обслуговуючого персоналу.

Виходячи із відомих способів застосування газогідратних технологій (а саме газогідратного компримування) і переваг струминних апаратів, пропонується спосіб видобування природного газу [217], суть якого полягає в отриманні потоку газу високого тиску для роботи струминних компресорів шляхом переведення частини газу через газогідратний стан (рис. 3.43). У випадку [218] пропонується установка для його здійснення (рис. 3.44).

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

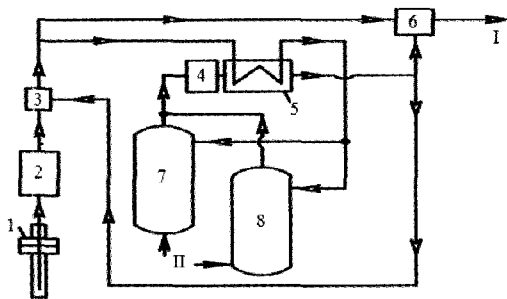


Рис. 3.43. Спосіб видобування і підготовки природного газу на основі газогідратного компримування: 1 – експлуатаційна свердловина; 2 – сепаратор; 3 – ежектор попереднього стиснення; 4 – ежектор остаточної стиснення; 5, 6 – пристрої для накопичення і плавлення газогідрату; I – стиснений газ; II – підвід тепла

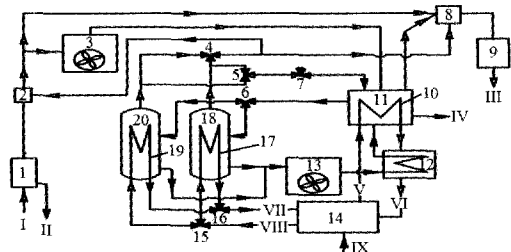


Рис. 3.44. Установа для підготовки природного газу на основі газогідратного компримування: 1 – сепаратор; 2 – ежектор попереднього стиснення; 3, 13 – апарати повітряного охолодження; 4, 5, 6, 15, 16 – триходові крани; 7 – дросель; 8 – ежектор остаточної стиснення; 9 – блок осушення газу; 10 – випарник холодильної машини; 11 – газогідратний реактор; 12 – теплообмінник; 14 – агрегат тепловикористовуваної холодильної машини; 18, 20 – пристрої для накопичення і плавлення газогідрату; 17, 19 – апарати холодильної машини; потоки: I – газ низького тиску; II, IV – конденсат; III – стиснений газ; V – рідкий пропан на випаровування; VI – газоподібний пропан після випаровування; VII – газоподібний пропан на конденсацію; VIII – сконденсований пропан; IX – теплоносій від зовнішнього джерела тепла

Даний спосіб передбачає підвищення ефективності видобування природного газу родовищ, що знаходяться на завершальній стадії розробки. Крім того, дану технологію можна впровадити також при розробці мор-

ських покладів газу як традиційних, так і у формі газових гідратів. Даний висновок впливає з того, що відомі на сьогодні способи розробки останніх передбачають отримання деякої частини газу низького тиску [219, 220].

Установа для підготовки природного газу [218] (рис. 3.44) складається з ежекторів попереднього 2 й остаточної 8 стиснення, апаратів повітряного охолодження 3, 13, пристроїв для накопичення і плавлення газогідрату 18 і 20, теплообмінників 10, 12, 17, 19, реактора утворення газогідрату 11 і холодильної машини 14. Причому ежектор попереднього стиснення 2 створює розрідження на лінії всмоктування (наприклад, депресію на продуктивний пласт), стискує газ до тиску, вищого за рівноважні умови гідратоутворення. Ежектор 8 підвищує тиск газу до рівня, достатнього для його зв'язування у газогідратну форму в установці з виробництва гідратних блоків. Для здійснення процесу із трубопроводу, на ділянці між ежекторами 2 і 8, відбирається необхідна кількість газу, охолоджується в теплообміннику 3 і подається в реактор утворення газогідрату 11, де завдяки контакту з попередньо охолодженою водою, що циркулює в системі, переводиться у газогідратний стан.

Утворений газогідрат по чергово подається в пристрої для накопичення і плавлення газогідрату 18 і 20 до їх максимального заповнення і плавиться в обмеженому просторі з виділенням газу високого тиску. Для охолодження потоків газу і води, перед їх подачею в реактор 11, утворення газогідратів, відводу теплоти гідратоутворення з реактора, утворення газогідратів та підводу необхідної кількості теплоти для по чергового плавлення газогідрату використовується холодильна машина, випарник 10 якої розміщений у реакторі 11, а конденсатори 17 і 19 – у пристроях для накопичення і плавлення газогідрату 18 і 20.

На виході з установки вуглеводневий газ придатний для подачі у магістральний трубопровід або для переведення у газогідратну форму. Аналогічним способом можна

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’СМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

здійснювати процес компримування й інших ресурсів вуглеводневих газів. Однак, враховуючи відмінність у складі газів (попутного нафтового газу, природного газу, шахтного і т.д.), а отже, параметрів технологічного процесу і масових співвідношеннях матеріальних потоків, оптимальні схемні рішення будуть залежати від конкретних умов.

Подані у роботах [217] та [218] схемні рішення носять принциповий характер і не дають відповіді про конкретні технічні рішення для здійснення технологічного процесу. Крім того, як впливає із наведених вище аналітичних й експериментальних досліджень, важливими є питання принципової можливості здійснення ефективного і безперебійного проходження процесів утворення і дисоціації газогідрату згідно зі способом, запропонованим у роботі [131], причому зі швидкістю, яка б задовольняла умови промислового застосування.

У роботі [218] процес виробництва газогідрату об’єднано у блок 11 – «газогідратний реактор» (рис. 3.44). Потік від реактора 11, що надходить у пристрої для накопичення і плавлення газогідрату 18 і 20, являє собою цільовий продукт процесу виробництва газогідрату – газогідратну масу (водогазогідратну суміш) максимально можливої концентрації при температурі вище 273 К. Цим вимогам відповідає матеріальний потік від сепаратора 8 у блок осушення 9 установи виробництва газогідрату згідно способу, запропонованим у роботі [131] (рис. 3.45).

Виходячи з цього, доцільним буде розширити межі застосування розробленої в результаті проведених досліджень технології виробництва газогідрату, інтегрувавши її у технологію газогідратного компримування згідно з патентами [217] і [218]. На рис. 3.46 зображено блок елементів технологічного ланцюга утворення і сепарації гідрату, який пропонується інтегрувати у схему газогідратного компримування згідно з винаходом [110] (рис. 3.44).

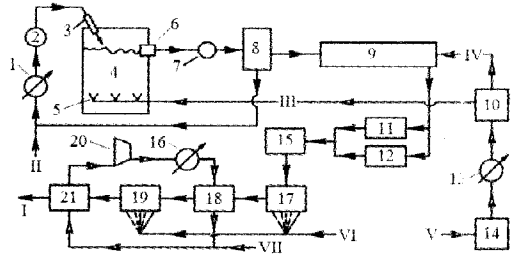


Рис. 3.45. Схема способу виробництва гідратів ПНГ: 1 – охолодження води; 2 – підвищення тиску води; 3 – формування потоку води у вигляді вільного падаючого струменя; 4 – утворення газогідрату при створенні контакту фаз за допомогою вільного падаючого струменя; 5 – барботування газу; 6 – відбір водогазогідратної суміші; 7 – вібраційне руйнування гідратної кірки навколо бульбашок і крапель; 8 – сепарційне відділення води; 9 – осушення і заморожування гідратної маси; 10 – подрібнення гідратної маси; 11 – гранулювання гідрату; 12 – сепарація газу; 13 – охолодження газу; 14 – підготовка газу; 15 – змішування гранульованого на порошкоподібного гідрату й формування газогідратних блоків; 16 – охолодження потоку азоту чи повітря; 17, 19 – подача води на поверхню газогідратних блоків; 18, 21 – заморожування поданої на блоки води; 20 – прокачування газу охолодження; потоки: I – газогідратні блоки, II, VI – вода; III – переважно метан; IV – конденсат; V – сировинний газ; VII – азот або повітря

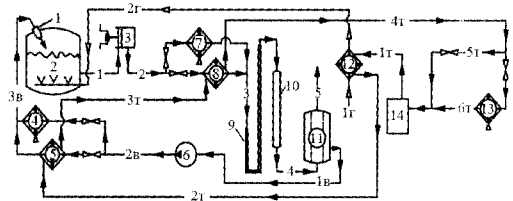


Рис. 3.46. Блок елементів (утворення і сепарації газогідрату) технологічного ланцюга газогідратної установки: 1 – струминний апарат; 2 – реактор гідратоутворення; 3, 6, – насоси; 4, 7, 13 – апарати повітряного охолодження; 5, 8, 12, – теплообмінники; потоки: 1 – 4 – водогазогідратна суміш; 5 – газогідратна маса; 1z – 2z – сировинний газ; 1v – 3v – вода; 1t – 6t – холодоносій

Схема газогідратної компресорної установки із блоком виробництва газогідрату на основі струминного апарата наведена на рис. 3.47.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’СМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

3.7. Дослідження процесів накопичення та кінетики дисоціації зразків газогідрату

Досліджували принципову можливість виведення з реактора гідратоутворення, а також накопичення і концентрування (сепарації і збагачення) водогазогідратної суміші в смності для проведення подальшої дисоціації. Для цього накопичення цільового продукту (газогідрату) лабораторної газогідратної установки (рис. 3.36) проводили в об’ємі скляного демонстраційного реактора (для візуалізації процесу), обладнаного фільтрувальним елементом (рис. 3.48), а також в об’ємі сепараційного пристрою, розрахованого на робочий тиск до 16 МПа (рис. 3.49).

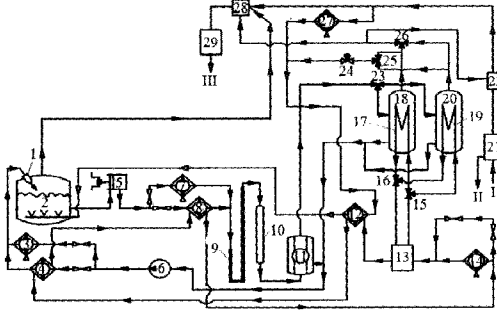


Рис. 3.47. Схема газогідратної компресорної установки із блоком виробництва газогідрату на основі струминного апарата із вільним падаючим струменем: 1 – струминний апарат; 2 – реактор гідратоутворення; 3, 7, 14, 27 – апарати повітряного охолодження; 4, 8, 22 – теплообмінники; 5, 6 – насоси; 9 – змійовик; 10 – уповільнювач; 11, 21 – сепаратори; 13 – агрегат холодильної машини; 15, 16, 23, 25, 26 – триходові крани; 17, 19 – конденсатори холодильної машини; 18, 20 – пристрої для накопичення і плавлення газогідрату; 22 – ежектор попереднього стиснення; 24 – дросель; 28 – ежектор остаточного стиснення; 29 – блок осушення газу; потоки: I – газ низького тиску; II – конденсат; III – газ високого тиску

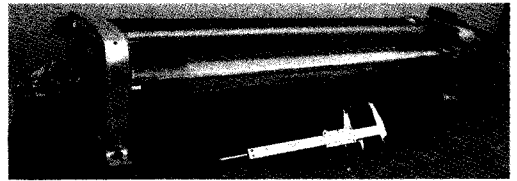


Рис. 3.48. Загальний вигляд демонстраційного реактора

Запропоноване схемне рішення (рис. 3.47), як мінімум, у частині виробництва газогідратної маси дозволяє обґрунтувати можливість здійснення безперервного процесу, згідно зі способом, запропонованим у патенті [217] із прийнятною для промислового застосування швидкістю. Крім того, не викликає сумнів ефективність процесів стиснення газу при роботі струминних апаратів попереднього 22 і остаточного стиснення 28. У той же час кінетика процесу інтенсивного плавлення штучно утвореної газогідратної маси (трифазної системи у контакт з теплообмінною поверхнею) у замкнутому об’ємі при високому тиску потребує проведення експериментальних досліджень.

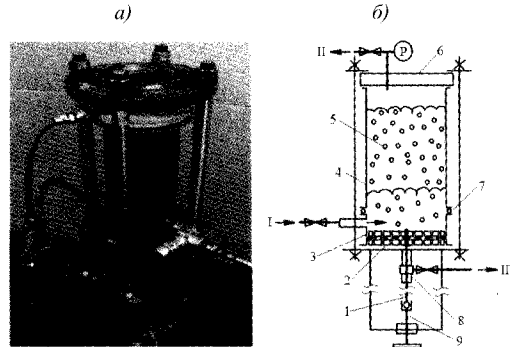


Рис. 3.49. Сепараційний пристрій: а – загальний вигляд; б – схема: 1 – шток; 2 – поршень із фільтрувальним елементом; 3 – нижній циліндр; 4 – верхній циліндр; 5 – газогідрат; 6 – вікно; 7 – ущільнення; 8 – дубрикатор; 9 – шток; потоки: I – водогазогідратна суміш; II – газ; III – вода

Демонстраційний скляний реактор (рис. 3.48) має об'єм 7 л, розрахований на проведення експериментів при тискові до 0,8 МПа. Основне його призначення – якісне візуальне дослідження складових технологічних процесів утворення, коагуляції та сепарації газогідрату. Реактор виготовлено із товстостінного скляного циліндра, торці якого закрито прозорими фланцями із оргскла. У верхній фланець вмонтовано форсунку, а у нижній – пристрій для барботування і лубрикатор. У скляному корпусі розміщено поршень із вмонтованим у нього фільтрувальним елементом. Поршень переміщується за допомогою штока, який за необхідності вводиться через лубрикатор. При переміщенні поршня від водогазогідратної суміші через фільтрувальний елемент відділяється основна частина води.

Основне призначення сепараційного пристрою – вивчення процесу сепарації (концентрування) водогазогідратної суміші й отримання зразків газогідрату для подальших досліджень. Сепараційний пристрій (рис. 3.49) складається із двох циліндрів 3 і 4 діаметром 100 мм, між торцями яких знаходиться ущільнення 7, нижнього металевого фланця із вмонтованим лубрикатором 8 і верхнім фланцем із оргскла, яке виконує роль оглядового вікна 6. Така конструкція передбачає можливість вилучення циліндра 4 із зразком накопиченого газогідрату 5 після попереднього заморожування без порушення його цілісності. Розрахований на роботу при тискові до 16 МПа. У циліндрі розміщений також поршень із вмонтованим у нього фільтрувальним елементом 2.

Сепараційний пристрій включається у схему установки із виробництва газогідрату. Утворена в реакторі водогазогідратна суміш, проходячи через сепаратор, фільтрується через поршень 2. Тверда фаза накопичується в циліндрі. Періодично накопичена гідратна маса ущільнюється поршнем шляхом стиснення в бік верхнього фланця (оглядового вікна). Зусилля на поршень передається від гідравлічного пристрою через шток 9, який вводиться через лубрикатор 8 нижнього фланця. При цьому через оглядове вікно можна фіксувати процес ущіль-

нення і сепарації. Крім того, передбачена можливість перекидання потоків, від'єднання сепаратора та проведення досліджень в автономному режимі (наприклад, для охолодження зразка). Відділення води відбувається за рахунок створення перепаду тиску рідини.

У ході експериментального вивчення процесу виведення із реактора і накопичення в смності за його межами газогідратної маси встановлено принципову можливість здійснення даної операції за умови попередження утворення гідратних пробок та неможливості повного видалення води у даній операції (залишок вільної води складе 20 – 35% мас.).

Вивчення процесу дисоціації газогідрату робили на попередньо підготовлених зразках. Експеримент проводили з метою визначення об'ємного вмісту газу в газогідраті та встановлення швидкості процесу.

Попередньо вироблену й охолоджену до температури 243 К газогідратну масу середньою пористістю 31% було подрібнено (до 1 мм) і ретельно перемішано. Пористість отриманої маси становила близько 51%. Із неї формували зразки діаметром 100 мм і висотою 140 мм пористістю 12%. Формування здійснювали за допомогою пристрою, зображеного на рис. 3.25 та 3.26.

Дисоціацію проводили при атмосферному тискові. Один зразок дисоціювали для визначення вмісту газу в пристрої для дисоціації (рис. 3.50) при температурі у лабораторії 288 К. Інші зразки досліджували при температурі в діапазоні 275,3 К, але перед експериментом обов'язково витримували при температурі 263 К (для його підігріву з метою скорочення часу початку дисоціації).

У ході експерименту фіксували об'єм газу, що виділявся в процесі дисоціації. Контроль за процесом здійснювали візуально і за допомогою температурних датчиків, які розміщали у центрі зразка, на глибині 8 – 10 мм від поверхні, на поверхні гідрату та у термокамері (рис. 3.50, б).

Для визначення масової частки залишку об'єму газу у зразкові використано наступну формулу:

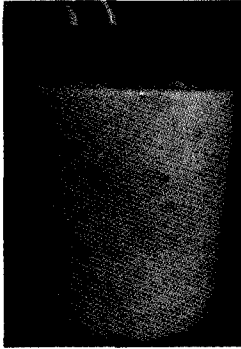
3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

$$n = \frac{V_{ост}}{V_{поч}}$$

де $V_{ост}$ – об’єм газу, що міститься на даний час у зразку;

$V_{поч}$ – об’єм газу, що містився у зразкові на початку дисоціації.

а)



б)



Рис. 3.50. Зразок газогідрату із вмонтованими датчиками температури (а) і пристрій для вивчення процесу його дисоціації (б)

У результаті лінійного регресивного аналізу після попередніх перетворень та застосування методу найменших квадратів встановлено експоненційну залежність між часом і масовою часткою вуглеводневих газів, що лишилися у зразкові та визначено емпіричні коефіцієнти (табл. 3.8, рис. 3.51).

Таблиця 3.8. Апроксимація дослідних даних лінійним рівнянням регресії для процесу дисоціації зразка при атмосферному тиску та температурі повітря 275,3 К

Масова частка залишку об’єму газу у зразку			
$y = 1,056 \cdot e^{(-0,59\tau)}$			
коефіцієнти регресії	коефіцієнт кореляції	критерій Фішера	
1,056	-0,59	отриманої залежності	табличний
		$F = 904,52$	$F_f = 4,32$

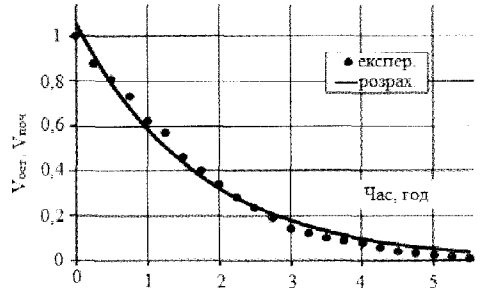


Рис. 3.51. Графік залежності масової частки вуглеводневих газів, що залишилися у газогідратному блокові, від часу його дисоціації (при атмосферному тиску та температурі повітря 273 К)

Оскільки коефіцієнт $\alpha < 0$, то маємо обернений зв’язок, що пояснює зменшення вмісту газу в льодогазогідратному блокові з часом. Для рівня достовірності $\alpha = 0,05$ гіпотезу про адекватність отриманої емпіричної моделі підтверджено.

Таким чином, запропонована й обґрунтована газогідратна технологія (спосіб і установка) підвищення тиску вуглеводневих газів, яка основана на поєднанні відомих принципів газогідратного компримування на основі струминних апаратів. Її суть полягає в отриманні потоку газу високого тиску для його подачі в струминний апарат шляхом переведення частини газу через газогідратний стан.

Для підвищення інтенсивності виробництва газогідратної маси відповідної якості у газогідратній технології підвищення тиску запропоновано використати блок елементів технологічної установки з виробництва гідрату на основі струминного апарата із вільним падаючим струменем [131]. Дане поєднання схемних рішень, як мінімум у частині виробництва газогідратної маси, дозволяє обґрунтувати можливість здійснення безперервного процесу згідно зі способом, запропонованим у роботі [218] із прийнятною для промислового застосування швидкістю.

3.8. Обґрунтування параметрів процесу концентрування (збагачення) газогідратної маси

При утворенні штучних газогідратів відбувається процес захоплення у міжзерновий простір значної кількості води, що ускладнює їх ефективне використання (табл. 3.9) [221]. Від виведеної з реактора водогазогідратної суміші з вмістом газогідрату до 15% у сепараторі відділяється більша частини води. Однак захоплену і плівкову воду видалити сепарацією неможливо (попередні експерименти з вивчення процесу сепарації газогідратної суміші, отриманої згідно із запропонованим способом, показали, що в складі суміші залишається до 20% води). Для отримання цільового продукту – сухого газогідрату – її зв’язують у газогідрат в операції осушення.

Таблиця 3.9. Захоплення води у процесі гідратоутворення [221]

Структура газогідратної решітки	Газ	Входження до складу гідрату поданої у реактор води, %	Тиск, МПа	Виявлено авторами
КС I	Метан	97	28, тиск сталій	Stern and other, 1997
КС I	Метан, стан	4	2,0 – 3,4, сталій об’єм	Englezos, 1996
КС II	Природний газ	18	5,8, сталій об’єм	Rogers and other, 1996
КС II	Природний газ	60 – 70	2,0 – 5,9	Gudmundsson and other, 1996
КС II	Природний газ	70	6,9, тиск сталій	Lederhos and other, 1994
КС II	Природний газ	85	3,0 6,1	Ebinuma, 1999

Цей процес передбачає створення контакту вологої газогідратної маси із потоком газу при термобаричних умовах гідратоутворення для газу такого складу. Дані умови повинні задовольняти достатню швидкість і

якість процесу. Найбільш раціональним способом осушення у цьому випадку є продування охолодженого газу-гідратоутворювача крізь розпушену газогідратну суміш, тобто крізь її пори. При цьому значна загальна площа поверхні пор створює достатню площу контакту фаз для інтенсивного гідратоутворення.

Утворення гідратів у системі «рідина – газ» призводить до появи двох нових міжфазних поверхонь «газ – гідрат» і «рідина – гідрат». Для того, щоб змінити площу цих поверхонь і тим самим вплинути на швидкість росту фази гідрату, в систему може бути додано третій компонент з великою питомою поверхнею. Цей додатковий компонент отримав назву третьої поверхні [176]. Передбачається, що наявність третьої поверхні, змоченої водою, повинна сприяти гетерогенному зародкоутворенню за схемою:

«вода + поверхня нуклеації > адсорбована вода» та «адсорбована вода + газ > гідрат + поверхня нуклеації».

Аналогічну ситуацію ми маємо при здійсненні процесу осушення газогідратної маси, тільки в цьому випадку в ролі третього компонента виступає сам гідрат, змочений водою.

У пористому тілі волога може знаходитися у стані:

- парової фази;
- адсорбованих шарів молекул води (від частини моношару до декількох шарів на поверхні пори;
- плівкової води товщиною не менше 0,8 – 1,0 нм;
- капілярного конденсату [222].

При цьому для гідратоутворення значення мають лише плівкова волога і капілярний конденсат [223]. Якщо для оцінки вологовмісту W для капілярної W_k і плівкової W_f рідини як модель пористого сере-

довища розглянути просту кубічну упаковку сферичних частинок однакового радіуса r_s , то для вологовмісту зразка при запов-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

ненні всього порового простору капілярною рідиною маємо (при умові $r_s \geq h$):

$$W_k = \frac{6 - \frac{1}{\pi \cdot \rho_w}}{\pi \cdot \rho_s}, \quad (3.20)$$

де ρ_w і ρ_s – щільність води і твердої фази відповідно.

Капілярний вологовміст рідини дорівнює $W_k = 0,36$, виходячи з того, що $\rho_w = 1$ г/см³, а $\rho_s = 2,5$ г/см³. Для оцінки кількості плівкової рідини приймаємо, що вона займає всю поверхню частинки, тоді вологовміст плівкової рідини визначається за формулою:

$$W_f = 3 \cdot \frac{\rho_w}{\rho_s} \cdot \frac{h}{r_s}. \quad (3.21)$$

Оскільки максимальна товщина шару плівкової води не перевищує 50 нм [222], то для пористого середовища, що складається з правильно упакованих сферичних частинок радіусом 100 мкм, із формул (3.20) і (3.21) виходить $W_f > 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot W_k$.

Для частинок більшого радіуса частка плівкової рідини в загальному вологовмісті пористого середовища W ($W = W_f + W_k$) буде ще менша. Таким чином, для такої моделі пористого середовища при повному заповненні порового простору рідиною основна кількість вологи знаходиться у формі капілярного конденсату, отже гідратування з плівкової рідини можна знехтувати. Разом з тим, експерименти з гідратування у вологих засипках кварцового піску з розміром частинок 0,1 – 0,2 мм указують на можливості істотного гідратування в них [223 – 225]. Більш того, представлені дані про міграцію вологи в пористому середовищі до фронту гідратування [223, 225, 226] свідчать про принципово інший механізм росту гідратів у пористому середовищі, ніж той, що спостерігається в об'ємних фазах, оскільки міграція

вологи не узгоджується з уявленнями про непроникну кірку гідрату на міжфазній поверхні «капілярна вода – газ».

Для опису процесу осушення пропонується використати математичну модель утворення газових гідратів у пористому середовищі при інжекції холодного газу, описану М.К. Хасановим та ін. [135]. Оскільки утворення шару газогідрату відбуватиметься на межі контакту «газ – вода», а рівноважна відносна масова концентрація газу у гідраті на межі з газом вища, ніж на межі з рідиною, то у шарі газогідрату виникає дифузійний потік газу до поверхні води, у результаті чого на межі контакту води і гідрату відбувається процес гідратування [227].

Поровий простір складається із циліндричних пор, що мають радіуси r . Рідина змочує їх стінки, утворюючи плівку товщиною $\delta_l(t)$. На поверхні цієї плівки утворюється шар газогідрату товщиною $\delta_h(t)$ і виконується умова $\delta_l + \delta_h < r$. Виходячи з цього, для величин водо- та гідратонасичення можна записати вирази:

$$S_l = \frac{r^2 - (r - \delta_l)^2}{r^2} = \frac{2 \cdot \delta_l}{r} - \frac{\delta_l^2}{r^2} \approx \frac{2 \cdot \delta_l}{r}, \quad (3.22)$$

$$S_h = \frac{(r - \delta_l) - ((r - \delta_l) - \delta_h)^2}{r^2} \approx \frac{2 \cdot \delta_h}{r}, \quad (3.23)$$

де S_l – величина водонасичення;

S_h – величина гідратонасичення;

δ_l – середня товщина водяної плівки, м;

δ_h – середня товщина гідратної кірки, м;

r – радіус пор, м.

Прийmemo, що товщина водогідратного шару є значно меншою за кривизну стінок пор. Тому ріст газогідратного шару розглянемо як одновимірну задачу. Інтенсивність гідратування на одиницю площі газогідратного шару можна визначити за формулою:

$$j_h = \rho_h \cdot \frac{\partial \delta_h}{\partial \tau},$$

де j_h – інтенсивність гідратоутворення, кг/м²·с;

ρ_h – густина газогідрату, кг/м³.

З іншого боку,

$$j_h = \frac{j_g}{G_{hl}}, \quad (3.24)$$

де j_g – величина дифузійного потоку (на межі «вода – гідрат»), кг/м²·с;

G_{hl} – рівноважна відносна масова концентрація газу в газогідраті на межі з рідиною.

Величину газового потоку знаходимо за законом Фіка, вважаючи розподіл концентрації газу у газогідраті лінійним:

$$j_g = D_h \cdot \rho_h \cdot \frac{G_{gh} - G_{hw}}{\delta_h}, \quad (3.25)$$

де D_h – коефіцієнт дифузії у гідраті, м²/с;

G_{gh} – рівноважна відносна масова концентрація газу в газогідраті на межі з газом.

Величини G_{gh} та G_{hl} – функції тиску та температури, які знаходять із діаграми фазової рівноваги системи «вода – газ» [228, 229]. Із рівнянь (3.22) – (3.25) для часу гідратоутворення $S_l > 0$ маємо:

$$S_h = \sqrt{8\tau \cdot \frac{D_h \cdot \Delta G}{r^2 \cdot G}} = \sqrt{8\tau \cdot \frac{D_h \cdot (G_{gh} - G_{hl})}{r^2 \cdot G}}, \quad (3.26)$$

де G_{gh} – середня відносна масова концентрація газу в газогідраті.

Рівняння збереження маси води за умови, що вона є нерухомою, матиме наступний вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (m \cdot S_l \cdot \rho_l + (1 - G) \cdot m \cdot S_h \cdot \rho_h) = 0.$$

Враховуючи (3.26), гідратонасичення визначається за формулою:

$$S_h = \frac{(1 - G) \cdot \rho_h}{\rho_l \cdot S_{l_0}},$$

де S_{l_0} – початкова водонасиченість газогідратної маси.

Із рівнянь (3.24) та (3.26) визначаємо час повного переходу води у газогідратний стан:

$$\tau = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{S_{l_0} \cdot \rho_l}{(1 - G) \cdot \rho_h} \right)^2 \cdot \frac{G \cdot r^2}{D_h \cdot \Delta G}.$$

Оскільки гідратоутворення супроводжується виділенням тепла, процес може відбуватися у випадку швидкого теплообміну із середовищем. Такі умови будуть реалізовані при активному продуванні газу крізь пори із одночасним перемішуванням.

3.9. Обґрунтування параметрів способу виробництва газогідрату у формі блоків

На основі результатів проведених досліджень пропонується спосіб виробництва газогідрату з метою його транспортування і зберігання (див. рис. 3.45) [131]. Спосіб обґрунтовано на прикладі суміші вуглеводнів, склад якої є характерним для попутного нафтового газу. Спосіб передбачає виробництво газових гідратів у формі газогідратних блоків і містить підготовку газу і води; утворення газогідрату; відділення від водогазогідратної суміші максимальної кількості газу і води, що не увійшли до складу газогідрату (сепарацію); осушення частини плівкової води (з метою концентрування газогідрату в цільовому продукті) шляхом її зв'язування у газогідрат при контактуванні з частиною сировинного газу; заморожування газогідрату; формування із частини гідратної маси гранул та подрібнення іншої; формування газогідратного блока із суміші подрібненого і гранульованого газогідрату;

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'СМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

консервування газогідратного блока льодяною кіркою (шляхом дворазового нанесення на поверхню води і заморожування потоком охолодженого газу при атмосферному тискові).

При цьому, згідно із запропонованим у роботі [230] способом підвищення стійкості газогідрату шляхом його примусової консервації шаром більш стабільного газогідрату, на поверхні частинок гідратної маси утворюється шар газогідрату з найвищим вмістом етану, пропану та *i*-бутану. Газ, збагачений етаном, пропаном та *i*-бутаном, отримуємо шляхом фракціонування сировинного газу в процесі його сепарації після попереднього охолодження. Причому примусовій консервації піддається газогідрат до його формування у гранули і блоки, а отже, більш стабільна гідратна кірка утворюється навколо елементарних структур газогідрату маси.

Завдяки термобаричним умовам процесу гідратоутворення у зоні реактора і в процесі осушення компоненти газу, які не увійшли до складу газогідрату, але в даних умовах знаходяться у зрідженому стані, захоплюються у вигляді крапель у міжкристалічному просторі. Ураховуючи незначний питомий вміст цих компонентів у складі газу, який надходить на процес, наявність цих включень не впливає на якісні показники (стабільність) утворених газогідратних блоків. Як свідчать наші експерименти, ці компоненти надійно консервуються в об'ємі газогідратної маси навіть після скидання тиску до атмосферного.

Для створення оптимальних умов інтенсивного гідратоутворення у процесі осушення, а саме попередження замерзання води, температура водогазогідратної суміші підтримується на рівні 275 К шляхом урахування балансу ентальпій газових потоків осушення й охолодження, газогідратної маси, яка надходить на осушення, та ентальпії гідратоутворення. Оптимальні параметри процесу осушення підтримуються з урахуванням вологості газогідратної маси, складу газу осушення і швидкості гідратоутворення таким чином, щоб до моменту зниження

температури гідратної маси нижче ніж 0°C максимальна (запланована чи доступна) кількість води була зв'язана у газогідрат. Утилізація тепла гідратоутворення й охолодження газогідратної маси при цьому здійснюється переважно шляхом примусової циркуляції частини газу осушення через зовнішній теплообмінник.

Як відомо, швидкість гідратоутворення при контакті газу з льодом є незначною, порівняно з процесом взаємодії газу і води [9]. Тому потік газу після його охолодження до температури нижче 273 К спочатку охолоджує осушену й законсервовану більш стабільним газогідратом газогідратну масу, а після його нагріву (але не обов'язково вище 273 К) активно в процесі осушування входить до складу гідрату. Причому газ і газогідрат у цих послідовних процесах рухаються назустріч один одному. У пристрої для здійснення процесу осушення 9 між зоною гідратоутворення і зоною охолодження повинна знаходитись зона контролю якості даного процесу. Оскільки до моменту зниження температури газогідратної маси нижче 273 К максимально можливо чи заплановану кількість води необхідно зв'язати у газогідрат, то відповідно вологість газогідратної маси у проміжній зоні є показником якості процесу осушення.

У пристрій для утворення гідрату газ подається після відділення від нього гомологів метану у вигляді конденсату (для його використання в процесі осушення). У зв'язку зі зміною складу газу через втрату частини важчих компонентів термобаричні умови в реакторі для здійснення процесу підтримуються більш жорсткими, ніж для газу початкового складу.

Для підвищення якості утвореної суміші й завершення процесу гідратоутворення виведена з реактора водогазогідратна суміш піддається вібраційній обробці для руйнування навколо бульбашок і крапель гідратної кірки. Процес відведення тепла гідратоутворення із зони реактора здійснюється від водогазогідратної суміші за межами реактора. Причому тепловідведення, вилучення з реактора утвореного гідрату і подачу в ре-

ктор необхідної кількості води поєднано в один процес.

Метою операцій із формування гідратних структур є максимальне зниження пористості для підвищення питомого вмісту гідрату і механічної міцності, запобігання їх неоднорідності за об’ємом структури, зниження енерговитрат та тривалості виробничого циклу.

Виробництво гідратних монолітних блоків містить розділення висушеного і замороженого газогідрату на два потоки з об’ємним співвідношенням першого і другого відповідно 48 та 52%, подрібнення гідрату першого потоку, пресування в гранули гідрату другого потоку розміром 20–30 мм, рівномірне змішування гранульованого і подрібненого гідратів, пресування утвореної суміші у формі циліндрів чи шестигранних призм відповідних розмірів й утворення на поверхні вироблених блоків льодяної кірки. Причому льодяна кірка утворюється при атмосферному тискові шляхом дворазового нанесення на поверхню блоків води при її розпиленні з проміжним охолодженням азотом або повітрям.

Таким чином, утворені за таким способом газогідратні структури придатні до тривалого зберігання і транспортування при атмосферному тиску та незначних від’ємних температурах.

Підсумовуючи викладене, очевидно, що гідрати вуглеводневих газів з метою їх раціонального використання доцільно виготовляти у формі блоків великого розміру відповідної щільності та температури, придатних до транспортування і зберігання (у формі шестикутних призм для максимального укладання). Запропоновано й обґрунтовано параметри способу виробництва гідрату вуглеводневого газу з метою його транспортування і зберігання у вигляді газогідратних блоків великого розміру. Вироблений газогідрат до моменту його формування в гранули необхідно піддавати примусовій консервації шаром більш стабільного за даних термобаричних умов гідрату. Отже, шар більш стабільного гідрату утворюється на-

вколо елементарних структур газогідратної маси. Виробництво гідратних монолітних блоків запропоновано здійснювати шляхом їх формування (повільним стисненням) із суміші подрібненого і гранульованого газогідратів у відповідному співвідношенні. З метою підвищення стабільності вироблених блоків запропоновано здійснювати їх примусову консервацію шаром льоду. Причому наморожувати його пропонується при атмосферному тискові шляхом дворазового нанесення на поверхню блоків води при її розпиленні з проміжним охолодженням.

3.10. Перспективи застосування та розробка технології зберігання і транспортування вуглеводневих газів у газогідратній формі

Питання диверсифікації джерел постачання енергоносіїв, у тому числі і природного газу, нерозривно пов’язане із проблемами його видобування. Останніми роками спостерігається закономірна тенденція віддалення споживачів газу від місць його видобутку на фоні ускладнення умов розробки родовищ та транспортування отриманої продукції. Як наслідок, підвищується собівартість продукції. Значна частина родовищ газу знаходиться на шельфах морів (до того ж, як у вигляді традиційних покладів, так і у газогідратній формі). На даний час транспортування природного газу здійснюється трубопроводами або LNG-танкерами. Проте ефективними дані технології транспортування, виходячи зі значних капіталовкладень, будуть за наявності значних підтверджених запасів газу на даному родовищі [231]. До того ж, значна частина відносно малих, необлаштованих та віддалених від транспортної інфраструктури родовищ не розробляється, у тому числі через проблему транспортування отриманої продукції. Проте близько 80% родовищ газу, що відкриваються останнім часом, відносяться до цієї категорії.

У зв’язку з цим у світі постійно ведеться робота з удосконалення технологій видобування, транспортування і зберігання приро-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

дного газу. При цьому з кожним роком росте зацікавленість багатьох держав світу у видобутку газу газогідратних родовищ. Крім того, останніми роками спостерігається стрімкий розвиток газогідратних технологій, спрямованих на розв'язання проблеми видобування, транспортування і довгострокового зберігання гідратоутворюючих газів. Першагою даної технології є те, що великі об'єми газу можуть довгостроково зберігатися та транспортуватися при атмосферному тискові та незначній від'ємній температурі.

Зберігання природного газу у вигляді газогідратів вперше запропонував Venesh (1938) як спосіб для покращення газопостачання. Він запропонував гідрати природного газу виробляти при температурі 283 К та тискові 35 МПа, зберігати при 241 К, тобто в умовах, близьких до рівноважних [140]. У роботі [232] передбачено можливість зберігання гідратів природного газу при температурі 256 К та тиску, лише трохи вищому за атмосферний. Указано, що перевагою гідратів є можливість зберігання газу при температурах, вищих порівняно із температурою зрідженого газу. У роботі [233] запропоновано виробництво гідратів природного газу здійснювати при високому тиску, а зберігати та транспортувати при тиску 2 – 5 МПа, використовувати залізничний транспорт чи трубопроводи. У роботі [234] запропоновано виробляти та транспортувати гідрати природного газу субмаринами на глибині 400 – 600 м для підтримання необхідного тиску.

Відкриття ефекту самоконсервації, а пізніше примусової консервації, дало значний поштовх розвитку технологій зберігання й транспортування природного газу у вигляді гідратів. Уже у 1990-х роках компанії Японії, Норвегії, Англії та інші почали розробку промислових технологій виробництва, консервації, зберігання, транспортування та використання гідратів природного газу. Існують наступні варіанти зберігання та транспортування вуглеводневих газів у вигляді гідратів: підтримуючи тиск, вищий за рівноважні умови; при порівняно високій тем-

пературі: підтримуючи температуру, нижчу за рівноважну; при атмосферному тискові: підтримуючи помірний тиск та невисоку температуру у межах зони стабільності гідрату P - T -діаграми, у нерівноважних умовах – за рахунок само- та примусової консервації.

У роботі [235] газогідрати запропоновано зберігати при атмосферному тиску і температурі 258 К. Для дисоціації гідрату необхідна значна кількість теплової енергії, тому в адиабатних умовах (добре ізольованому резервуарі) він залишатиметься метастабільним, поки не надійде тепло ззовні.

Крім того, метастабільний стан газогідрату при температурі, вищій чи нижчій 273 К та тискові нижчому за рівноважний, для даної системи можна підтримувати за рахунок його примусової консервації. Наприклад, при температурі вище 273 К та атмосферному тискові газогідрат захищають шаром іншого гідрату, який є більш стабільним за даних термобаричних умов. Для гідрату метану це C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CO_2 , N_2O і ін. [230, 236], що дозволяє зберігати його при температурі 283 К і незначному тиску, тоді як рівноважний тиск при цьому становить 7 МПа.

У роботі [237] одним із кроків виробництва газогідратів пропонується зменшення пористості гідратів шляхом пропускання через сформований гідрат газу. Завдяки примусовій консервації зберігання газогідрату в метастабільному стані також можливо при температурі нижчій 273 К, наприклад, коли зразок газогідрату поступово вкрити шаром метастабільного льоду [238].

Компанія Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. разом з JOGMEC створили першу напівпромислому технологічну установку [230, 239]. На першій стадії виробництва утворюється пульпа газогідрату методом барботування газу у воду. На другій – газогідрати відділяються від води, потім частинкам надається сферична форма (діаметр 5 – 70 мм). Подальше зберігання газогідратів здійснюється при атмосферному тискові і температурі близько 253 К. Потужність установки – 600 – 800 кг/добу газогідрату,

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

але за необхідності може бути збільшена до 5 – 6 т (перспектива на 2015 рік).

За таким же принципом працює установка синтезу газових гідратів у м. Осака на базі Національного політехнічного інституту й Університету Осаки потужністю до 600 кг/добу. У Великобританії створена дослідно-промислова установка з виробництва гідратів продуктивністю 1 т/добу. Ця установка призначена для відпрацювання технології отримання газових гідратів на морських платформах із наступним їх транспортуванням. Причому транспортувати і зберігати газові гідрати пропонується у рідкому стані, лише частково знизивши їх вологовміст [230, 239, 240].

Існує низка технологій, що передбачають багатофазний транспорт вуглеводнів, коли транспортована суміш складається з нафти і штучно отриманих гідратів газу [230, 241]. Недоліком цього способу є додаткові витрати на зберігання гідратних сумішей у стабільному стані, розділення утвореної суміші. Для більш надійного зберігання газові гідрати пропонують покривати при їх формуванні іншими речовинами, наприклад поліетиленом, з додаванням в систему невеликої кількості інертних газів [230]. На значні відстані на суші у роботах [242, 243] запропоновано транспортування газових гідратів через трубопроводи у вигляді гідратних поршнів.

Важливим питанням газогідратної технології є вибір оптимальної форми і розміру синтезованих газових гідратів. Вони визначаються зручністю їх транспортування, зберігання та вилучення зі сховища чи транспортного засобу. Дослідним шляхом встановлено, що кращим варіантом є гідратні структури сферичної форми розміром від 2 до 20 мм. Вони забезпечують найбільш щільне укладання сипучої речовини. Запропоновано використовувати гідратні частинки двох форм і розміру одночасно: мигдалеподібні (до 50 мм у більшому діаметрі) та сферичні (діаметром до 10 мм), які заповнюють порожнини між частинками більшого розміру. При цьому питомий вміст газу зростає [230].

При транспортуванні й завантаженні гідратосховищ газогідрат сферичної форми має низку переваг, оскільки частинки здатні під дією сили тяжіння переміщатися самостійно (скочуватися), тоді як для переміщення гідрату у формі кубів потрібно використовувати додаткову енергію або створювати поверхню ковзання. Проте ступінь зановнення сховища гідратами сферичної форми порівняно із гідратами у формі кубів звичайно менша.

Гранульований газогідрат має низку недоліків: за наявності навіть незначної кількості льоду у складі гідрату гранули при зберіганні та транспортуванні неодмінно будуть змерзатися. Це призведе до необхідності його механічного розпушування на стадії завантажування транспортних засобів із проміжних накопичувачів та розвантаження у гідратосховища і, як наслідок, – часткової дисоціації гідратної маси з виділенням газу [244]. Крім того, ця технологія передбачає використання спеціальних транспортних засобів із складними системами охолодження вантажу й утилізації газів дисоціації, а форма вантажу не дозволяє ефективно використати об'єм транспортних засобів.

Тому вигіднішим варіантом був би синтез газогідрату у вигляді моноліту кубічної форми великого розміру. Однак виробництво гідрату такої форми пов'язане з певними технологічними труднощами внаслідок особливостей процесу гідратонакопичення і теплообміну: принципово такий куб одержати можна, але така технологія поки не відпрацьована для масштабного промислового виробництва [230].

Досить обґрунтованим є метод виробництва газових гідратів з метою транспортування і зберігання, запропонований у [238]. Він передбачає виробництво газогідрату у формі гранул, вкритих льодяною кіркою (рис. 3.52).

Однак при виконанні деяких технологічних операцій складно, а в деяких випадках і неможливо, досягти запланованих результатів. Проведений аналіз дозволив виявити наступні недоліки способу, наведеного у роботі [238]:

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

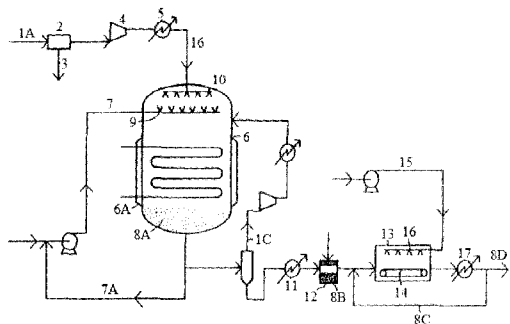


Рис. 3.52. Метод виробництва газових гідратів з метою транспортування і зберігання [238]: 1А – охолоджений газ; 1С – сепарований газ; 2 – сепаратор; 3 – конденсат; 4 – компресор; 5 – теплообмінник; 6 – реактор; 6А – система охолодження; 7, 7А, 15 – лінія подачі води; 8А – газові гідрати; 8В – агломерований газовий гідрат; 8С – подрібнений газогідрат; 8Д – газові гідрати, покриті крижаною кіркою; 9 – пристрій для подачі води; 10 – пристрій подачі газу; 11, 17 – холодильники; 12 – гранулятор; 13 – пристрій для консервації газових гідратів; 14 – транспортер; 16 – форсунка

– у результаті диспергування води у газову фазу значна її частина буде захоплена у результаті утворення на краплях міцної гідратної кірки [132] і в міжзернових порожнинах [221]. Цю воду важко відділити сепарацією [221, 230];

– при диспергуванні води у газову фазу передбачено, що основна її частина буде зв'язана у гідрат. Утворена концентрована водогазогідратна суміш буде схильна до закупорювання обладнання [230];

– із схемних рішень системи тепловідведення та властивостей утвореної водогазогідратної суміші випливає, що продуктивність установки буде значно знижена в результаті утворення на теплообмінних поверхнях реактора гідратної кірки;

– наявність захопленої води у складі гідрату виключає необхідність додаткового її нанесення на поверхню утворених гранул. Заморожені гранули являтимуть собою монолітні льодогідратні структури з нульовою пористістю. Тому подальші операції з утворення льодяної кірки для їх консервації та збільшення механічної міцності, як це передбачено у [238], є зайвими.

Обґрунтування переваг *NGH*-технології (транспортування газу у газогідратній формі). Будівництво й обслуговування трубопроводу є досить дорогим, проте, з точки зору початкових інвестицій, це найбільш дешевий спосіб транспортування газу на невеликі та середні відстані, тому на суші при незначних відстанях є зручним і економічно доцільним. Зі збільшенням відстані та за необхідності транспортування природного газу морем, особливо якщо воно має значну глибину, економічна доцільність використання трубопроводів стає сумнівною. За таких умов альтернативою на сьогодні є *LNG*-технологія транспортування природного газу.

Проте процес зрідження потребує витрати до 25% енергії, що міститься у зріджуваному газі, а перед використанням його необхідно повторно газифікувати з витратою енергії ще 5–6% газу. Крім того, *LNG*-проекти мають певні межі економічної доцільності, оскільки потребують значних початкових капіталовкладень в інфраструктуру та наявності потужного і стабільного джерела газу [245]. Крім того, *LNG*-проекти є економічно доцільними при здійсненні перевезень на відстань, не меншу за 5,5 тис. км.

У той же час, на сьогодні розглядається кілька концепцій транспортування природного газу в газогідратній формі. Практично, з моменту виникнення проблеми утворення техногенних газогідратів у процесі видобування і транспортування вуглеводневих газів пропонувався проекти, основані на використанні властивостей низькомолекулярних з'єднань утворювати відносно стійкі сполуки з водою. Зацікавленість у розвитку газогідратних технологій значно підсилалась після відкриття скупчень природних газогідратів і, як наслідок, – перспектив їх промислового освоєння.

Дослідження показали, що газові гідрати у відповідних умовах достатньо довгий час залишаються у стабільному стані і можуть використовуватись для транспортування газу на значні відстані [246]. У роботі [247] (табл. 3.10) показано, що капітальні витрати

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

на технологічний ланцюг NGH-технології на 26% нижчі порівняно із LNG-технологією.

На відміну від заводів зі зрідження природного газу устаткування заводів для утворення газогідратів не потребує особливо унікального обладнання, що значно здешевлює NGH-технологію. Оскільки газогідрат природного газу в своєму складі містить не лише газ, а й воду, то саме це робить технологію NGH найбільш безпечною [248].

Таблиця 3.10. Порівняння капітальних витрат на транспортування 4 млрд м³ природного газу на відстань 5500 км по LNG- і NGH- технології

Складові технології	LNG-технологія, млн \$ / %	NGH-технологія, млн \$ / %	Різниця, млн \$ / %
Виробництво	1489 / 56	955 / 48	534 / 36
Перевезення	750 / 28	560 / 28	190 / 25
Регазифікація	438 / 16	478 / 24	-40 / -9
Загальна вартість	2677 / 100	1995 / 100	684 / 26

Крім того, термобаричні умови процесів утворення, зберігання і плавлення газогідрату є досить м’якими, наприклад, у порівнянні з тиском компримування (25 МПа) в CNG-технології або з температурою -162°C у LNG-технології.

Застосування NGH-технології у порівнянні як з традиційним трубопровідним транспортом, так і транспортом LNG буде економічно вигідним, починаючи з відстані 1000 км (рис. 3.53) [240].

Сухий гранульований газогідрат на даний момент розглядається як основна форма його транспортування. Однак до моменту розвантаження, за наявності навіть незначної кількості льоду, гранульований газогідрат неодмінно змерзне. Це, у свою чергу, спричинить необхідність його розпушування. У результаті такої механічної дії відбудеться часткова дисоціація гідратної маси з виділенням газу [244]. Крім того, дана технологія передбачає використання транспортних засобів, обладнаних системами охолодження вантажу й утилізації газів дисоціації.

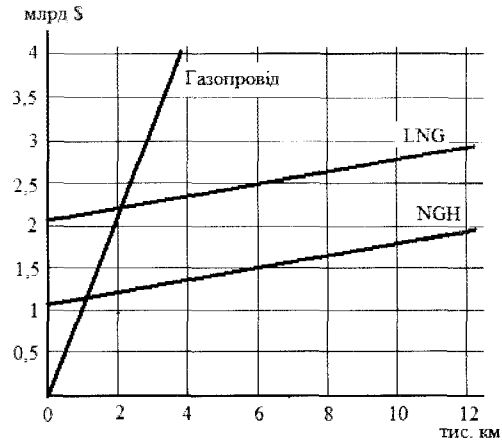


Рис. 3.53. Приблизні капітальні витрати (млрд \$) при транспортуванні природного газу із використанням різних технологій на відстань до 12000 км

З метою ефективного заповнення об’єму гідратосховищ запропоновано виробляти блоки у формі кубів. Вигідним варіантом вважається монолітний блок великих розмірів [230]. Цей підхід, ми вважаємо, необхідно використати і при транспортуванні газогідрату. Але прийнятної технології промислового виробництва таких газогідратних блоків до цього часу не розроблено.

Враховуючи перспективи розробки газогідратних родовищ, малих і віддалених морських газових родовищ та властивості гідратів вуглеводневих газів, накопичення, транспортування і зберігання видобутого газу пропонується здійснювати у газогідратній формі за атмосферного тиску і незначній від’ємній температурі. Причому після зв’язування газу в штучно утворений газогідрат його пропонується формувати у вигляді блоків великого розміру [131].

Основними проблемами, які стримують виробництво газових гідратів природного газу, а звідси і широке впровадження газогідратних технологій, є наступні:

- виробництво газогідрату у формі, що забезпечує його максимальне збереження (метастабільність) при консервації;

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

– підвищення щільності гідратів для досягнення максимального питомого вмісту газу;

– оптимізація систем дегазації газових гідратів;

– зниження собівартості виробництва газових гідратів до конкурентного рівня по відношенню до існуючих технологій;

– вирішення проблем чисто технологічного характеру (створення замкнутого циклу, виведення сформованого газогідрату, його максимальне зневоднення, збереження цілісності сформованих газогідратів [230].

Проведений аналіз конструктивних особливостей відомих реакторів і установок з виробництва газогідрату показав, що вони є ще досить недосконалими з точки зору оптимізації енерговитрат і промислових операцій, а отже, не можуть повною мірою відповідати вимогам промислового застосування. Дослідниками кафедри видобування нафти і газу та геотехніки ПолтНТУ створена лабораторія газогідратних технологій з комплексом обладнання, основу якого складає модульна лабораторна газогідратна установка. На рис. 3.54 зображено загальний вигляд реакторного блоку установки, а на рис. 3.55 – його принципову схему.



Рис. 3.54. Реакторний блок модульної лабораторної газогідратної установки

Реактор установки має об’єм 5,4 л і зрхований для проведення досліджень кінетики гідратоутворення при температурі вище 273 К і тискові до 7 МПа. Вся установка, за винятком компресорного блока, розміщена у термоізолюваній камері з можливістю підтримання температури в межах 273 – 283 К.

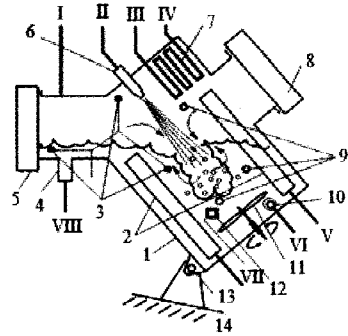


Рис. 3.55. Принципова схема реактора модульної лабораторної газогідратної установки: 1 – корпус; 2 – фільтри; 3 – датчики температури; 4 – вивідний штуцер; 5, 8 – оглядові вікна; 6 – струминний апарат; 7 – теплообмінник; 9 – світлодіоди; 10 – барботер; 11 – механічна мішалка; 12 – нагрівальний елемент; 13 – шарнірне з’єднання; 14 – опора; потоки: I, VI – газ; II – рідина в реактор; III, IV – холодоагент; V, VII – рідина з реактора; VIII – водогазогідратна суміш

Для проведення досліджень зразків газогідрату при атмосферному тискові установка укомплектована холодильною камерою із прозорими стінками об’ємом 0,8 м³. Корпус реактора до рами приєднано шарнірним з’єднанням. Це дає можливість відхилити його від горизонтальної площини на 5 – 70° разом із навісним обладнанням, змінюючи при цьому умови проведення експерименту. Великий розмір оглядових вікон і їх розташування, а також система внутрішнього підсвічування дає можливість проводити візуальні спостереження процесів та їх фото- і відеофіксацію.

Як видно з рис. 3.54, окрім оглядових вікон на корпусі реактора розміщено велика кількість конструктивних елементів установки (вентилі, манометри, приводи мішалок та ін.). Тому, організація якісної індивідуальної термоізоляції чи охолоджувального кожуха основного реактора (як і інших блоків установки) без погіршення функціональних характеристик лабораторної установки у процесі досліджень є неможливим. Тому для контролю і регулювання температури процесу установку розмістили в термокамері.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТИВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Реактор установки (рис. 3.55 і 3.56) у максимальній комплектації обладнаний:

– трьома системами створення контакту фаз (газу і води) – механічною 6, струминною 10 та барботування 11 з можливістю зміни насадок і робочих органів з метою порівняння їх ефективності;

– двома оглядовими вікнами 5, 8 діаметром 110 см, розташованими у взаємно перпендикулярних площинах. Причому одне з них (бокове) – під кутом 30° до осі мішалок у спеціальному циліндричному відділенні реактора довжиною 140 мм. У відгалуженні передбачається утворення застійної зони під час активного перемішування. Оскільки вона знаходиться безпосередньо біля оглядового вікна, це дає можливість спостерігати за процесом коагуляції гідратних частинок чи дисоціації газогідрату й одночасно фіксувати кінетику процесу при перемішуванні (через верхнє оглядове вікно) і практично без перемішування (через бокове). Друге вікно (верхнє) також розташоване на кінці патрубка довжиною 60 мм. Це дозволяє частково запобігти потраплянню на нього крапель рідини при перемішуванні;

– двома внутрішніми незалежними фільтрами 2 площею 600 см^2 кожний. Вони слугують для запобігання потраплянню газогідрату в насос при примусовій циркуляції потоку рідини через зовнішні теплообмінники. Вводяться в експеримент, коли в процесі передбачено відведення тепла гідратування без виведення газогідрату;

– теплообмінником 7 системи внутрішньореакторного охолодження;

– системою внутрішнього підсвічування 9, розташованого в шести точках по об’єму модуля. Це дає можливість разом із освітленням через оглядові вікна підібрати оптимальні умови візуального контролю. Як джерело світла використано світлодіоди, оскільки вони виділяють незначну кількість теплоти, а особливості конструкції дозволяють їм витримати значний тиск;

– чотирма парами температурних датчиків 3, жорстко закріплених у відповідних точках об’єму реактора;

– електричним нагрівальним елементом 12 (для прискорення дисоціації газогідрату);

– вивідним штуцером 4 діаметром 14 мм, до якого приєднано гнучкий рукав та трубопровід для виведення водогазогідратної суміші. Причому для дослідження проблеми утворення гідратних пробок вивідна лінія має складну геометрію і змінний діаметр.

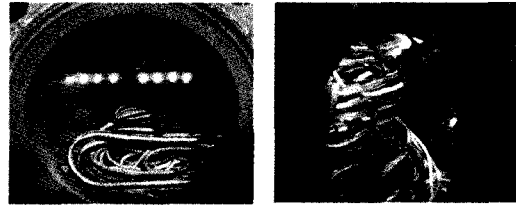


Рис. 3.56. Внутрішня компоновка реактора газогідратної установки: а – вигляд через верхнє вікно; б – вигляд через бокове вікно

Для відпрацювання параметрів технології, а саме з метою детальних експериментальних досліджень кінетики промислово прийнятнього способу гідратування створено допоміжний реактор модульної газогідратної установки. Внаслідок серії експериментів із порівняння кількох способів гідратування встановлена найвища швидкість масообміну в процесі гідратування у варіанті зі струминним апаратом (рис. 3.57).

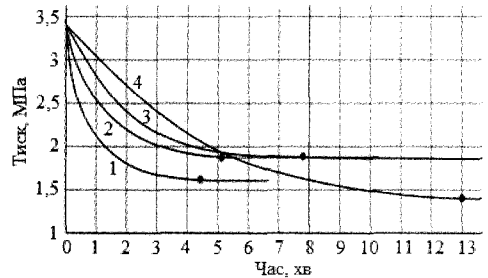


Рис. 3.57. Характер зміни тиску в реакторі з часом у результаті входження газу до складу гідрату залежно від способу контактування фаз: 1 – здійснення барботування струминним апаратом; 2 – при комбінації перемішування механічною мішалкою і подачі газу через класичний барботажний пристрій; 3 – механічною мішалкою; 4 – класичним барботажним пристроєм

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Отже, для експериментального дослідження кінетики процесу гідратуутворення при барботуванні газу в об'єм рідини за допомогою струминного апарата створено спеціалізований допоміжний реактор циліндричної форми. Причому, з метою проведення максимально якісного візуального контролю за процесом в режимі реального часу, його виготовили повністю прозорим. Крім того, для розширення можливостей постановки експериментів з використанням даного пристрою його обладнали допоміжним обладнанням (рис. 3.58). Допоміжний реактор має об'єм 7 л, розрахований на проведення експериментів при тискові до 0,8 МПа.

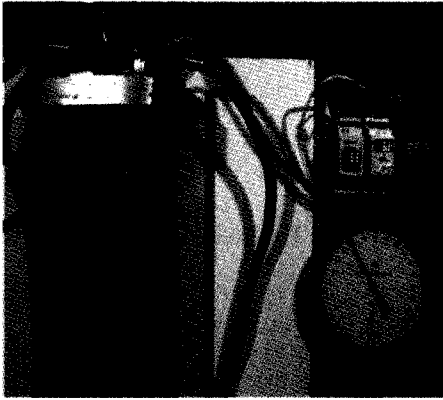


Рис. 3.58. Допоміжний реактор струминного апарата для дослідження процесу гідратуутворення

Основне його призначення – якісне візуальне дослідження складових технологічних процесів утворення, коагуляції та сепарації газогідрату. Експериментальна перевірка систем допоміжного реактора і способу барботування газу за допомогою струминного апарата наведена на рис. 3.59.

Реактор виготовлено із товстостінного скляного циліндра, торці якого закрито прозорими фланцями із оргскла. У верхній фланець вмонтовано форсунку, а у нижній – пристрій для барботування і лубрикатор. У реакторі передбачається дослідити якість барботування газу у воду за допомогою струминного апарата.

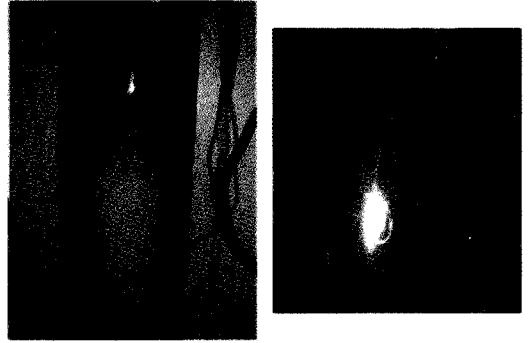


Рис. 3.59. Дослідження ефективності барботування газу в рідину струминним пристроєм у демонстраційному реакторі газогідратної установки

У скляному корпусі також розміщено поршень із вмонтованим у нього фільтрувальним елементом. Поршень переміщується за допомогою штока, який за необхідності вводиться через лубрикатор. При переміщенні поршня від водогазогідратної суміші через фільтрувальний елемент віджимається основна частина води.

3.11. Технологічний ланцюг видобування, підготовки, транспортування і зберігання газу за газогідратною технологією

Процес утворення газогідрату ендотермічний. На виробництво 1 кг гідрату вуглеводневого газу в середньому витрачається 540 кДж. Отже, процес потребує відведення значної кількості тепла. У той же час собівартість виробництва холоду є досить високою. На стадії споживання газу необхідно витратити таку ж кількість енергії на зворотний процес – дисоціацію отриманого газогідрату. Цей аргумент разом із недосконалістю низки елементів газогідратних технологій певною мірою гальмують їх широке впровадження.

Однак вищесказане значно меншою мірою стосується газової суміші, якою є, наприклад, попутний нафтовий газ (ПНГ). Наявність у його складі значної кількості гідратоутворюючих гомологів метану (ета-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

ну, пропану, ізобутану) якісно впливає на термобаричні умови процесу у бік їх значного пом'якшення. Причому градієнт температури утворення і дисоціації газогідрату у виробничому циклі може складати всього 5–20 К, а їх абсолютні значення близькі або повністю входять у діапазон річних коливань температури навколишнього середовища переважної більшості регіонів видобутку нафти. Тому з метою підвищення ефективності та конкурентоспроможності газогідратної технології раціонального використання ПНГ, яка містить виробництво газогідрату, його транспортування, зберігання і споживання, пропонується максимально (а за можливості повністю) рознести в часі процеси його виробництва і споживання. При цьому з метою утилізації тепла гідратоутворення через апарати повітряного охолодження його виробництво доцільно здійснювати у холодну пору року (чи доби) при температурі повітря нижче 278–280 К, а його дисоціацію – у теплу, при температурі повітря вище 273–280 К, за рахунок теплової енергії повітря (сонця). Крім того, при застосуванні досить простих технічних засобів процес дисоціації газогідрату для кліматичних умов України можна здійснювати за рахунок сонячної радіації навіть у зимові місяці. Так, наприклад, пропонується як сховища для зберігання газогідрату, в яких буде підтримуватись температура не вище 263 К і тиск до 0,2 МПа, використовувати безкаркасні газоопірні укриття, що тримають форму за рахунок тиску газу при контрольованій дисоціації газогідрату. Такі гідратосховища, разом із іншими елементами, утворюють технологічний ланцюг раціонального використання вуглеводневих газів за газогідратною технологією (рис. 3.60).

Пропонований технологічний ланцюг легко реалізується за умови виробництва газогідрату у формі газогідратних блоків, оскільки вони придатні до транспортування і довгострокового зберігання без значних капітальних витрат.

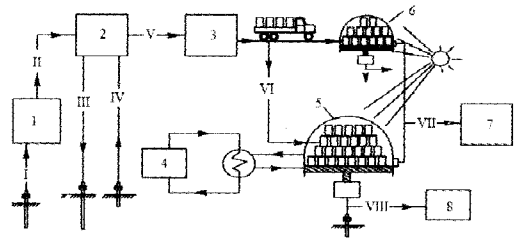


Рис. 3.60. Технологічний ланцюг раціонального використання вуглеводневих газів за газогідратною технологією: 1 – блок сепарації нафти; 2 – газогідратна компресорна установка; 3 – установка виробництва гідрату ПНГ; 4 – блок використання холоду; 5 – основне гідратосховище; 6 – допоміжне гідратосховище; 7 – газофракційна установка, газоперероблювальний завод; 8 – споживачі талої води; потоки: I – нафта на установку комплексної підготовки нафти; II – газ низького тиску; III – розсілі; IV – пластова вода; V – газ високого тиску; VI – газогідрат; VII – газ на переробку чи споживання; VIII – тала вода

Крім того, виходячи із результатів вивчення кінетики дисоціації газогідратних блоків, охолоджених до температури, нижчої за рівноважну стабільності газогідрату даного складу при атмосферному тиску, пропонується їх розглядати як акумулятори холоду і пристрої для зберігання газу у концентрованій формі. Так, наприклад, на дисоціацію 1 кг гідрату ПНГ (зазначеного нижче складу) витрачається 593,3 кДж енергії (порівняно із 332,4 кДж для льоду). Щільно укладені й охолоджені газогідратні блоки (у межах 243–253 К) при незначній термоізоляції і винятково за рахунок акумульованого холоду, а отже, без додаткового охолодження, тривалий час можуть знаходитись у стабільному стані. При цьому площа поверхні дисоціації за рахунок максимального укладання монолітних блоків наблизитиметься до площі поверхні геометричної фігури, утвореної в результаті укладання блоків (відомі на сьогодні проекти передбачають формування газогідрату у гранули діаметром 20–30 мм; відповідно, площа поверхні сублімації та дисоціації такого продукту наблизиться до суми площ поверхні всіх гранул). Отже, транспортування і зберігання гідрату вуглеводневих

газів можливо здійснювати при незначній термоізоляції і без додаткового охолодження у формі охолоджених до необхідного рівня газогідратних блоків великого розміру.

Оскільки ефективність запропонованої газогідратної технології зростає при рознесенні операцій утворення і дисоціації газогідрату в часі (наприклад, виробництво переважно у холодну пору року чи доби, дисоціація – у тепло), її застосування можливе у комплексі з іншими технологічними процесами видобування і підготовки газу, наприклад, його переробки у рідке паливо.

На основі результатів проведених досліджень розроблено проект установки потужністю 140 т/добу газогідрату (20 тис. м³/добу газу). Така установка є складовою технологічного ланцюга раціонального використання вуглеводневих газів за газогідратною технологією.

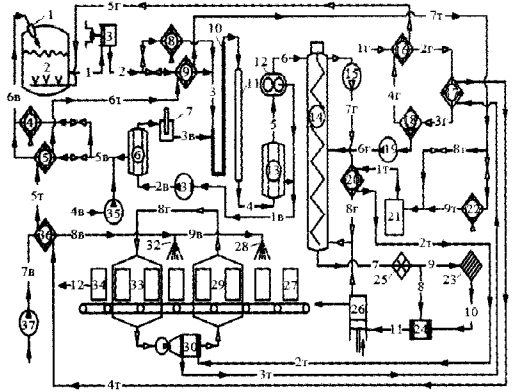


Рис. 3.61. Принципова схема установки із виробництва гідрату ПНГ у вигляді блоків потужністю 140 т/добу (20 тис. м³/добу газу): 1 – струминний апарат; 2 – реактор утворення гідрату; 3, 7, 19, 31, 35, 37 – насоси; 4, 8, 22, 30 – апарати повітряного охолодження; 5, 9, 16, 17, 20, 36 – теплообмінники; 6, 13, 18 – сепаратори; 10 – змійовик; 11 – уповільнювач; 12 – віджимний пристрій; 14 – пристрій осушення газогідрату; 15 – компресор; 21 – холодильна установка; 23 – гранулятор; 24 – змішувач; 25 – подрібнювач; 26 – прес для формування газогідратних блоків; 27 – газогідратний блок; 28, 32 – форсунка; 29, 33 – зони обдуву ГБ; 34 – ГБ; потоки: 1–4 – водогазогідратна суміш; 5, 6 – сира газогідратна маса; 7 – осушений і охолоджений газогідрат; 8, 9 – подрібнений газогідрат; 10 – гранульований газогідрат; 11 – суміш гранульованого і подрібненого газогідрату; 12 – газогідратні блоки; 1g – 3g – сировинний газ; 4g, 5g – сухий газ; 6g – конденсат; 7g, 8g – газ осушення; 1в – 9в – вода; 1г – 9г – холодопосій

3.12. Проект установки із виробництва гідрату вуглеводневого газу у вигляді блоків потужністю 140 т/добу (20 тис. м³/добу газу). Обґрунтування і розрахунок технологічного процесу

1. Потужність установки із виробництва гідрату (рис. 3.61) складає 20 тис. м³/добу (за нормальних умов) попутного нафтового газу, що становить 139 т/добу газогідратних блоків масою 250 кг. Склад сировинного попутного нафтового газу, що надходить на установку (потік 1g), наведено у табл. 3.11.

2. Газ у реактор 2 надходить у вигляді потоку 5g, який отримується у результаті процесу низькотемпературної сепарації сировинного газу при температурі 263 К. Для здійснення даного процесу задіяні теплообмінники 16 і 17 та сепаратор 8. У табл. 3.12 наведено склад і характеристику потоку 5g.

3. Газ і вода у процесі гідратоутворення знаходяться в надлишку. Тиск у реакторі підтримується сталім. Його подача здійснюється автоматично шляхом барботування в нижню частину реактора після падіння тиску в реакторі в результаті входження частини газу до складу газогідрату.

Визначальним чинником процесу є температура процесу, а точніше швидкість відведення тепла гідратоутворення.

4.3 метою запобігання ускладнень, пов'язаних з утворенням гідратних пробок у реакторі гідратоутворення 2 і лінії виведення потоку 1, передбачено здійснення процесу гідратоутворення в умовах, близьких до рівноважних для даного складу газу (табл. 3.12), і температурі вищій за 273 К (що відповідає частині рівноважної кривої гідратоутворення (рис. 3.62) для газу потоку 5g, який надходить в реактор, для температур вище 273 К). Тиск у реакторі прийнятно на рівні 4 МПа (обґрунтовано нижче). Відповідно рівноважна температура становить 288 К.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

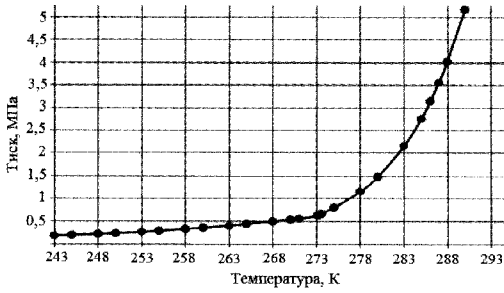


Рис. 3.62. Рівноважна крива гідратування для складу газу, що надходить у реактор 2 (потік 5г)

денсату, який відводиться на процес осушення після його охолодження до 263 К становить 4,1 кмоль/год або 172,8 кг/год

6. Мінімальна температура подачі води у реактор обмежується температурою її замерзання і приймається 273,5 К. Температура газу (рівень його охолодження) обмежується економічною доцільністю і частково можливістю обледеніння вузла його введення в реактор (барботажного пристрою) і приймається на рівні 268 К.

7.3 урахуванням постійного надходження в реактор охолоджених потоків (води 6в і газу 5г) середню температуру водогазогідратної суміші в реакторі прийняли на рівні 287 К.

5. Потужність реактора, виходячи із вибраної потужності установки (20 тис. м³/добу газу) і з урахуванням кількості кон-

Таблиця 3.11. Склад сировинного газу (потік 1г)

№ з/п	Склад	M_i	c'_i , моль/моль	$M_i \cdot c'_i$ г/кмоль	G'_i , кмоль/год	G_i кг/год	K_i , 20°C, 4 МПа	$x'_i = \frac{c'_i}{K_i}$
1	Метан	16,04	0,744	11,934	27,679	443,96	4,35	0,171
2	Етан	30,07	0,119	3,563	4,408	132,56	1,12	0,106
3	Пропан	44,09	0,074	3,241	2,734	120,56	0,41	0,179
4	Ізобутан	58,10	0,015	0,842	0,539	31,34	0,22	0,067
5	n-бутан	58,10	0,024	1,412	0,904	52,52	0,15	0,168
6	CO ₂	44,01	0,012	0,537	0,454	19,97	2,10	0,006
7	C ₅ +	76,00	0,013	0,988	0,484	36,76	0,06	0,217
Σ			1,000	22,517	37,202	837,681		0,914

Таблиця 3.12. Характеристика газу, що надходить у реактор 2 (потік 5г)

№ з/п	Склад	M_i	c'_i , моль/моль	$M_i \cdot c'_i$ г/кмоль	G'_i , кмоль/год	G_i кг/год
1	Метан	16,04	0,808	12,966	26,757	429,19
2	Етан	30,07	0,113	3,388	3,729	112,13
3	Пропан	44,09	0,050	2,204	1,655	72,97
4	Ізобутан	58,10	0,007	0,396	0,225	13,10
5	n-бутан	58,10	0,008	0,475	0,271	15,73
6	CO ₂	44,01	0,013	0,559	0,420	18,49
7	C ₅ +	76,00	0,001	0,098	0,043	3,24
Σ			1,000	20,086	33,100	664,85

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

8. Виходячи із теплового балансу даного способу утворення газогідрату, основним чинником, який визначає його інтенсивність, є ефективність відведення тепла процесу від реакційної зони. Відведення тепла гідратоутворення із реактора 2 здійснюється за рахунок циркуляції матеріальних потоків b_6 , l і 5_2 через зовнішні теплообмінники 5 і 9, а при температурі повітря нижче 283 К також через апарати повітряного охолодження 4 і 8, де тепло процесу частково або повністю відводиться в атмосферу (рис. 3.61).

9. Тепловий баланс системи «реактор – вода – газ – газові гідрати» описується рівнянням:

$$\frac{dE}{d\tau} = Q + \sum_{i=1}^k H_{i_0} \cdot F_{i_0} - \sum_{i=1}^k H_i \cdot F_i,$$

де k – кількість компонентів системи;

H_{i_0} , H_i – ентальпії компонентів системи, що вводяться в реактор та виводяться з нього, Дж/моль;

F_{i_0} , F_i – кількість молей компонентів, що вводяться в реактор та виводяться з нього, моль/год.

10. Відповідно до способу безперервного виробництва газогідратів, який пропонується, використаємо вирази:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m H_{i_0} \cdot F_{i_0} &= H_{z_0} \cdot F_{z_0} + \\ &+ H_{\theta_0} \cdot F_{\theta_0} + H_{z_2_0} \cdot F_{z_2_0}, \\ \sum_{i=1}^m H_i \cdot F_i &= H_{z_2} \cdot F_{z_2} + H_{\theta} \cdot F_{\theta}, \end{aligned}$$

де z , θ , z_2 – газ, вода і газові гідрати.

Врахуємо, що

$$F_z = F_{z_0} \cdot (1 - x) = 0;$$

$$F_{\theta} = F_{\theta_0} - nx = F_{\theta_0} - n = F_{z_0} \cdot \left(\frac{F_{\theta_0}}{F_{z_0} - n} \right);$$

$$\begin{aligned} F_{z_2} &= F_{z_0} \cdot \left(\frac{F_{z_2_0}}{F_{z_0} + x} \right) = F_{z_2_0} + F_{z_0} \cdot x = \\ &= F_{z_2_0} + F_{z_0}, \end{aligned}$$

де x – частка входження газу в утворений газогідрат (у даному випадку $x = 1$);
 n – гідратне число.

Зміна енергії системи, представлена змінною ентальпії кожної із складових, має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\tau} &= Q + F_{z_0} \cdot \left(H_{z_0} + \frac{F_{\theta_0}}{F_{z_0}} \cdot (H_{\theta_0} - H_{\theta}) \right) + \\ &+ F_{z_2_0} \cdot (H_{z_2_0} - H_{z_2}) + F_{z_0} \cdot (n \cdot H_{\theta} + H_z - H_{z_2}) = \\ &= Q + F_{z_0} \cdot \left(H_{z_0} + \frac{F_{\theta_0}}{F_{z_0}} \cdot (H_{\theta_0} - H_{\theta}) \right) + \\ &+ F_{z_2_0} \cdot (H_{z_2_0} - H_{z_2}) - F_{z_0} \cdot \Delta H_p, \end{aligned}$$

де ΔH_p – ентальпія утворення газогідратів для температури їх виведення із реактора, Дж/моль.

11. Після виведення установки на запланований режим у реакторі 2 здійснюється безперервний процес гідратоутворення. При цьому у будь-який момент часу системі «реактор – вода – газ – газові гідрати» можна розглядати ізолюваною від зовнішнього впливу (тобто $Q = 0$ Дж/год), а температура системи залишається постійною і незмінною з часом. Виходячи з цього, тепловий баланс реактора гідратоутворення 2 матиме наступний вигляд:

$$\begin{aligned} F_{z_0} \cdot \left(H_{z_0} + \frac{F_{\theta_0}}{F_{z_0}} \cdot (H_{\theta_0} - H_{\theta}) \right) &+ F_{z_2_0} \times \\ &\times (H_{z_2_0} - H_{z_2}) - F_{z_0} \cdot \Delta H_p = F_{z_0} \times \\ &\times \left(c_{p z} \cdot T_{z_0} + \frac{F_{\theta_0}}{F_{z_0}} \cdot (c_{p \theta} \cdot T_{\theta_0} - c_{p \theta} \cdot T) \right) + \\ &+ F_{z_2_0} \cdot (c_{p z_2_0} \cdot T_{z_2_0} - c_{p z_2} \cdot T) - \\ &- F_{z_0} \cdot \Delta H_p, \end{aligned}$$

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

де c_{pg} , c_{pw} , $c_{pгг}$ – питома теплоємність газу, води та газових гідратів, Дж/моль·К.

12. Для визначення теплоти гідратоутворення метану, етану, пропану, *n*-бутану та CO₂ використали розрахункову формулу для чистих газів, запропоновану Holder, Zetts та Pradhan [249]:

$$\Delta H = 4,18 \cdot (c + dT).$$

Сталі *c* і *d* даної формули для компонентів газу наведено у табл. 3.13.

Значення теплоти гідратоутворення для ізобутану, які наведено у табл. 3.14, взято із роботи [216]. Для порівняння, у табл. 3.15 подано експериментальні дані ΔH для деяких компонентів і вуглеводневих сумішей, наведених у роботі [170].

13. Розрахунок кількості теплоти гідратоутворення для даної температури і складу газу (потік 5г, рис. 3.61) наведено у табл. 3.16.

Таблиця 3.13. Коефіцієнти для обчислення теплоти гідратоутворення (Holder) [249]

№ з/п	Газ	Коефіцієнти для рівняння		Температурні межі, К
		<i>c</i>	<i>d</i>	
1	Метан	6530	-12,0	248 – 273
2	Метан	13500	-4,0	273 – 298
3	Етан	8460	-9,6	248 – 273
4	Етан	13300	15,0	273 – 287
5	Пропан	7600	-4,9	248 – 273
6	Пропан	37750	-25,01	273 – 278
7	CO ₂	9290	-12,9	248 – 273
8	CO ₂	19200	-15,0	273 – 284

Таблиця 3.14. Ентальпія утворення ізобутану [216]

№ з/п	Газ	ΔH , Дж/моль	Перетворення	Автор
1	Ізобутан	132000	Гідрат → вода + газ	Uchida and Hayano (1964)
2	Ізобутан	31070	Гідрат → лід + газ	Handa (1988)

Таблиця 3.15. Ентальпія дисоціації гідратів деяких вуглеводневих газів та сумішей при 273,15 К

№ з/п	Газ	$\Delta H_{дис}$ (Sloan, Fleyfel, 1992), кДж/моль	$\Delta H_{дис}$ (Handa, 1986), кДж/моль
1	Метан	56,90	54,19
2	Етан	71,08	71,80
3	Пропан	126,00	129,20
4	Ізобутан	130,40	133,20
5	90,2% CH ₄ + 9,6% C ₂ H ₆	73,88	—
6	95,2% CH ₄ + 4,8% C ₃ H ₈	79,20	—

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Таблиця 3.16. Розрахунок теплоти гідратуутворення газу (потік 5_г)

№ з/п	Склад	у _і , моль/моль	Теплота гідратуутворення, кДж/моль	
			H'	H
1	Метан	0,808	51631,36	41737,4
2	Етан	0,113	73589,90	8290,2
3	Пропан	0,050	127792,50	6389,3
4	Ізобутан	0,007	132000,00	899,2
5	n-бутан	0,008	0,00	0,0
6	CO ₂	0,013	62261,10	790,1
7	C ₅₊	0,001	0,00	0,0
Σ		1,000	—	58106,3

Отже, при переведенні 33,1 кмоль/год (665 кг/год) газу необхідно відвести:

$$Q_{22} = 33,1 \cdot 58106,3 = 1923340,91 \text{ кДж/год.}$$

14. Поток газу 5_г (рис. 3.61) при його нагріванні від 268 К до 287 К буде відведено:

$$Q_{23} = m \cdot c \cdot \Delta t = 664,85 \cdot 2,132 \cdot 19 = 26937,5 \text{ кДж/год.}$$

Відповідно потоком води 1 (рис. 3.61) необхідно відвести:

$$Q_{вод} = 1923340,91 - 26937,5 = 1896403,37 \text{ кДж/год.}$$

15. Для відведення решти тепла гідратуутворення (1896403,37 кДж/год) потоком води *m* при її нагріванні від 272,5 К до 287 К у реактор необхідно подавати води:

$$m = \frac{Q_{вод}}{c \cdot \Delta t} = \frac{1896403,37}{4,195 \cdot 13,5} = 33486,13 \text{ кг/год.}$$

16. Гідратне число *n* утвореного у реакторі 2 газогідрату визначали за методом де Форкрана [250]:

$$n = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\Delta H_3},$$

де *n* – число молекул води, що входять до складу газових гідратів;

ΔH_1 – теплота утворення газових гідратів із води і газу;

ΔH_2 – теплота утворення газогідратів із льоду і газу;

ΔH_3 – теплота плавлення льоду.

Гідратне число для складу газу потоку 5_г складає *n* = 7,017 (табл. 3.17).

17. Маса утвореного в реакторі газогідрату визначається за формулою:

$$m_{22} = F_{газу} \cdot (M_{22} + 7,029 \cdot M_{H_2O}),$$

$$m_{22} = 33,1 \cdot (20,086 + 7,029 \cdot 18) = 4852,77 \text{ кг/год.}$$

Крім того, 5% від виробленого газогідрату (242,639 кг/год) повертається до реактора із оборотною водою у вигляді зародків кристалізації й інтенсифікує процес гідратуутворення. Отже, вміст газогідрату у водогазогідратній суміші на виході з реактора (потік 1 рис. 3.61) становитиме:

$$\left(\frac{4852,77 + 242,639}{33486,13} \right) \cdot 100 = 15,22 \% \text{ мас.}$$

18. Тиск виведеної з реактора 2 водогазогідратної суміші (потік 1) насосом 3 (плунжерним) підвищується з 4 МПа на лінії всмоктування до 12 МПа (рис. 3.61).

19. Питому теплоємність утвореного у реакторі 2 газогідрату визначали для даного складу газу $C_p, NGH = 2,246 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$. У теплообмінниках 9 та 8 (при $T < 283 \text{ К}$) водогазогідратна суміш (потік 2) охолоджується від 287 К до 275 К.

3. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Таблиця 3.17. Визначення гідратного числа n для газу (потік 5.)

№ з/п	Склад	c'_i МОЛЬ/МОЛЬ	c'_{ib} МОЛЬ/МОЛЬ	H_{ib} ДЖ/МОЛЬ	$H_i > 273$, ДЖ/МОЛЬ	H_i, c'_i ДЖ/МОЛЬ	$H_i < 273$, ДЖ/МОЛЬ	$C_p \cdot \rho \cdot H_2O$ ДЖ/ГК	$M_i \cdot c'_{ib}$ Г/КМОЛЬ
1	Метан	0,81	0,815	51631,36	42097,01	13651,88	11130,90		13,078
2	Етан	0,11	0,114	73588,90	8391,07	24447,98	2787,71		3,429
3	Пропан	0,05	0,050	127791,50	6447,60	26196,90	1321,74		2,225
4	<i>i</i> -бутан	0,01	0,007	132000,00	932,39	31070,00	219,47		0,410
5	<i>n</i> -бутан	0,01	—	—	—	—	—		—
6	CO ₂	0,01	0,013	62261,10	816,75	24165,42	—		0,577
7	C ₅ +	0,00	—	—	—	—	—		—
Σ		1,00	1,000		58684,82		15776,80	2,251	19,720
								$n = 7,017$	

При цьому від неї відводиться:

$$Q_2 = (m_{води} \cdot C_{води} + m_{гз} \cdot C_{p,NGH}) \cdot \Delta t ;$$

$$Q_2 = ((33486,13 - 5095,415) \cdot 4,2 + 5095,415 \cdot 2,246) \cdot 12 = 1566499,529 \text{ кДж/год.}$$

20. Після підвищення тиску до 12 МПа й охолодження до 275 К умови існування газогідрату потоку 3 (рис. 3.61) стають більш жорсткими. Завдяки цьому активізується процес коагуляції елементарних частинок (кристалів) газогідрату. Цей процес активно проходить у змійовику 10 довжиною 10 м та діаметром 100 мм. Оскільки достатній діаметр вивідної лінії потоку 1 становить 50 мм, то відповідно у змійовику 10 процес відбувається в тому числі і за рахунок зменшення швидкості потоку.

21. В уповільнювачі 1 (рис. 3.61), що являє собою трубу діаметром 0,25 м і довжиною 3 м, завдяки зменшенню швидкості потоку від 0,615 до 0,222 м/с припиняється турбулентне перемішування водогазогідратної суміші, у результаті цього активізується агломерація кристалів газогідрату у структури, більші за 0,1 – 0,5 мм. Відбувається часткове розшарування суміші.

22. Із уповільнювача 11 водогазогідратна суміш у вигляді потоку 4 надходить до

сепаратора 13 для відділення від неї більшої частини води. Сепаратор 13 являє собою циліндричний апарат діаметром 500 мм, всередині якого на одній осі розміщено циліндричне сито діаметром 300 мм і діаметром вічка сітки 0,1 мм. Довжина сітчастої ділянки апарата 2,5 м. Цього достатньо, щоб при запланованій об'ємній витраті потоку 4 та за рахунок перепаду тиску між об'ємом, обмеженим сіткою і простором за нею, який становить 8 МПа (12–4 = 8 МПа), від суміші віджималась переважна кількість води. (Пристрій закінчується конічним звуженням.) Сконцентрована таким чином водогазогідратна суміш (потік 5) має вміст води не більше 30%. Вода із незначним вмістом газогідрату, що пройшов крізь сито, відводиться в потік 1в.

23. В уповільнювач 11 із сепаратора 6 у вигляді потоку 3в надходить збагачена до 60% водогазогідратна суміш в кількості 10% від виробленого в реакторі газогідрату (485,278 кг/год газогідрату і 323,518 кг/год води).

24. Потік 5 надходить у віджимний пристрій 12, де видалення води здійснюється способом віджимання за допомогою вальців. Вміст газогідрату в суміші при цьому підвищується до 87% мас. Відділена рідина відводиться в потік 1в. Разом з водою також про-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’СМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

давлюється частина газогідрату. Рівень видалення води з водогазогідратної суміші в пристроях 12 і 13 регулюється виходячи із можливості її остаточного видалення в процесі осушення. При цьому фактором, що безпосередньо впливає на цей процес (як буде показано далі), є кількість і склад попередньо відділеного від сировинного газу конденсату, а отже, від складу цього конденсату.

Загальну кількість газогідрату, який у пристроях 12 і 13 потрапляє в потік 1в, приймаємо в кількості 15% мас. від кількості виробленого в реакторі 2 газогідрату, що становить:

$$\frac{4852,77}{100} \cdot 15 = 727,916 \text{ кг/год.}$$

У складі водогазогідратної суміші, окрім плівкової і захопленої води, у міжкристалічний простір також захоплюються у вигляді зріджених включень *n*-бутан і фракція C₅₊. Отже, після видалення води у пристроях 12 і 13 суміш збагачується до 85% мас. газогідрату (потік 5, рис. 3.61). При цьому у щільовий потік б виводиться газогідрату

$$5095,415 + 485,278 - 727,916 = 4852,776 \text{ кг/год.}$$

Потік б становить 5709,148 кг/год, у тому числі: газогідрату – 4852,776 кг/год (85% мас.); фракція C₅₊ і *n*-бутан (разом) – 18,98 кг/год (0,332% мас.); вода – 837,393 кг/год (14,668% мас.).

25. Потік б надходить у колону осушення 14 для видалення із водогазогідратної суміші максимальної кількості води, примусової консервації газогідрату і заморожування. Колона осушення 14 має діаметр 350 мм і довжину 4,5 м та обладнана шнековою мішалкою. Примусова консервація газогідратної маси здійснюється за рахунок утворення на поверхні її кристалів шару більш стабільного гідрату із значним вмістом етану, пропану та ізобутану. Захисний шар утворюється при контактуванні газу осушення (потік б_г) із плівковою і захопленою між кристалами газогідрату водою. Для цього на осушення подається попередньо відділена від сировинного газу фракція із середньою молекулярною масою 42,13 кг/кмоль. Характеристика газу осушення наведена у табл. 3.18.

Таблиця 3.18. Склад і характеристика газу (потік б_г)

№ з/п	Склад	M _i	c _i , моль/моль	M _i · c _i кг/кмоль	G _i , кмоль/год	G _i кг/год
1	Метан	16,040	0,225	3,602	0,921	14,774
2	Етан	30,070	0,166	4,982	0,680	20,435
3	Пропан	44,090	0,263	11,602	1,079	47,592
4	Ізобутан	58,100	0,077	4,447	0,314	18,241
5	<i>n</i> -бутан	58,100	0,154	8,969	0,633	36,790
6	CO ₂	44,010	0,008	0,363	0,034	1,488
7	C ₅ +	76,000	0,107	8,169	0,441	33,511
Σ			1,000	42,133	4,102	172,830
			4,102 · 22,4 = 91,885 м ³ /год			

26. Операції механічного видалення води із водогазогідратної суміші у пристроях 12 і 13 та осушення (колона осушення 14) регулюються таким чином, щоб після витрати всієї кількості газу (його гідратоутворюючих компонентів на зв’язування води у газогідрат), що надходить у колону 14,

вміст води (льоду) у складі отриманого газогідрату становив не більше 3%. Причому, в основному це будуть переважно краплі води, вкриті щільною кіркою газогідрату.

27. Відведення тепла гідратоутворення при осушенні й охолодженні виробленого газогідрату здійснюються шляхом цирку-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

ляції через колону 14 і теплообмінник 20 частини потоку газу осушення охолодженого до 253 К (потоки 7_г – 8_г) та частково за рахунок енергії пароутворення газу осушення, який вводиться в колону у зрідженому стані. На виході з колони осушення 14 вироблений газогідрат (потік 7) має температуру 253 К.

28. Отже, у колону осушення 14 у складі потоку б при температурі 271 К подається 4852,776 кг/год (85% мас.) газогідрату, 18,98 кг/год (0,332% мас.) C₅₊ і n-бутану (разом) і 837,393 кг/год (14,668% мас.) води. Крім того, у складі потоку б_г при температурі 263 К у вигляді конденсату, відділеного від сировинного газу (табл. 3.16), у колони осушення 14 надходить 102,53 кг/год (59,3% мас.) гідратоутворюючих компонентів, 70,3 кг/год (40,67% мас.) n-бутану і C₅₊. Разом у колоні 14 компоненти C₅₊ і n-бутан становлять 89,28 кг/год.

На рис. 3.63 подано рівноважну криву утворення гідрату для складу газу осушення (потік б_г). Оскільки приведена густина газу осушення ρ' = 1,18, тобто ρ' > 1, рівноважну криву гідратоутворення будували за методом констант фазової рівноваги газ – гідрат [251].

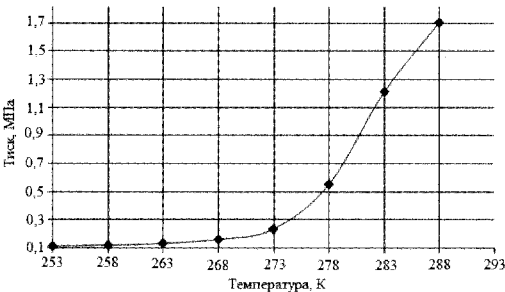


Рис. 3.63. Рівноважна крива гідратоутворення потоку б_г – газу осушення (для гідратоутворюючих компонентів)

29. На утворення гідрату при осушенні витрачається 102,53 кг/год гідратоутворюючих компонентів потоку б_г (за винятком 36,79 кг/год n-бутану і 33,51 кг C₅₊).

30. Гідратне число *n* для розрахунку кількості води, що увійшла до складу гідрату, визначали для складу газу без урахування компонентів C₅₊ і n-бутану (табл. 3.19).

Маса утвореного при осушенні газогідрату визначається за формулою:

$$m_{гг} = F_{газу} \cdot (M_{гг} + 11,44 \cdot M_{H_2O}),$$

$$m_{гг} = 3,028 \cdot (33,86 + 11,44 \cdot 18) = 726,02 \text{ кг/год.}$$

Отже, після осушення у складі газогідрату води залишиться:

$$837,393 - 726,02 = 111,37 \text{ кг/год.}$$

Вміст води у газогідраті на виході з колони осушення 14 (потік 7, рис. 3.62) становитиме:

$$\left(\frac{111,37}{726,02 + 4852,775} \right) \cdot 100 = 1,996 \approx 2\% \text{ мас.}$$

31. Ентальпію гідратоутворення у процесі осушення для середньої температури у відповідній зоні колони на рівні 275 К і складу газу осушення наведено у табл. 3.20.

Отже, при переведенні 3,028 кмоль/год (102,53 кг/год) газу осушення у газогідрат необхідно відвести:

$$Q_{гг} = 3,028 \cdot 92445,96 = 279913,80 \text{ кДж/год.}$$

32. Кількість теплоти, яка поглинається при введенні в колону 14 потоку б_г, визначаємо на основі розрахунку теплоємності *c_i* і теплоти пароутворення *r* потоку б_г, наведених у табл. 3.21.

$$Q_{бг} = Q_r + Q_{\Delta t_2} = 341,90 \cdot 172,83 + 1,904 \cdot 12 \cdot 172,83 = 63039,56 \text{ кДж/год.}$$

33. Різниця температури Δ*t* між потоком б, який надходить у колону 14, і потоком 7 газогідрату, який з неї виводиться, становить 22 К (275 і 253 К відповідно). При цьому кількість енергії Q₇, яку необхідно відвести від потоку 7, становитиме:

$$Q_7 = \Delta t \cdot (4852,776 \cdot C_{гг \text{ реак}} + 726,02 \cdot C_{гг \text{ осуш}} + 111,37 \cdot C_{льоду} + 89,28 \cdot C_{C_{4+}});$$

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТИВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

Таблиця 3.19. Визначення гідратного числа для газу осушення (потік бг)

№ з/п	Склад	c'_i МОЛЬ/МОЛЬ	c''_i МОЛЬ/МОЛЬ	H_i , Дж/МОЛЬ	$H_{i>273}$, Дж/МОЛЬ	H_i, c'_i Дж/МОЛЬ	$H_{i<273}$, Дж/МОЛЬ	$C_{p,конт}$ Дж/ГК	$M_i \cdot c'_i$ г/кмоль
1	Метан	0,225	0,304	51798,6	15770,9	13651,9	4156,5		4,88
2	Етан	0,166	0,225	72961,9	16389,3	24448,0	5491,7		6,75
3	Пропан	0,263	0,356	128836,9	45851,3	26196,9	9323,1		15,69
4	<i>i</i> -бутан	0,077	0,104	132000,0	13753,7	31070,0	3237,3		6,05
5	<i>n</i> -бутан	0,154	—	—	—	—	—		—
6	CO ₂	0,008	0,011	62888,1	680,8	24165,4	261,6		0,48
7	C ₅ +	0,107	—	—	—	—	—		—
Σ		1,000	1,000		92446,0		22470,3	2,137	33,86
								<i>n</i> = 11,44	

Таблиця 3.20. Розрахунок ентальпії гідратоутворення газу (потік бг)

№ з/п	Склад	M_i	c'_i , МОЛЬ/МОЛЬ	$M_i \cdot c'_i$ г/кмоль	G'_i , кмоль/ГОД	G_i кг/ГОД	H_i , кДж/МОЛЬ	$H'_i \cdot c'_i$, кДж/МОЛЬ
1	Метан	16,04	0,304	4,884	0,921	14,77	51798,6	15770,87
2	Етан	30,07	0,225	6,755	0,680	20,43	72961,9	16389,28
3	Пропан	44,09	0,356	15,691	1,079	47,59	128836,9	45851,30
4	Ізобутан	58,10	0,104	6,054	0,314	18,24	132000,0	13753,72
5	<i>n</i> -бутан	58,10	0,000	0,000	0,000	0,00	—	0,00
6	CO ₂	44,01	0,011	0,476	0,034	1,49	62888,1	680,7913
7	C ₅ +	76,00	0,000	0,000	0,000	0,00	—	0,00
Σ			1,000	33,859	3,0279	102,53		92445,96

Таблиця 3.21. Розрахунок теплосмістості c_i , $c_{i,конт}$ і теплоти пароутворення r (потік бг)

№ з/п	Склад	c'_i , кДж/кг·К	y'_i , МОЛЬ/МОЛЬ	$c_{i,конт}$, кДж/кг·К	$r'_{i,конт}$, кДж/кг·К	$r_{i,конт}$, кДж/кг·К	G_i , кг/ГОД
1	Метан	2,23	0,225	0,501	511	114,74	14,77
2	Етан	1,73	0,166	0,287	486	80,51	20,43
3	Пропан	1,87	0,263	0,492	427	112,36	47,59
4	<i>i</i> -бутан	1,91	0,077	0,146	386	29,54	18,24
5	<i>n</i> -бутан	1,91	0,154	0,295	0	0,00	36,79
6	CO ₂	0,838	0,008	0,007	574	4,73	1,49
7	C ₅ +	1,646	0,107	0,177	0	0,00	33,51
Σ			1,000	1,904		341,90	172,83

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

$$Q_7 = 22 \cdot (4852,776 \cdot 2,251 + 726,02 \cdot 2,137 + 111,37 \cdot 1,96 + 89,28 \cdot 1,85) = 282888,393 \text{ кДж/год}$$

34. Теплове навантаження на теплообмінник 20 при охолодженні газогідратної маси циркуляційним потоком $7c - 8c$ (Q_{7c}) визначаємо із теплового балансу процесу осушення колони 14:

$$Q_7 + Q_{2c} = Q_{6c} + Q_{8c},$$

звідки:

$$Q_{8c} = Q_7 + Q_{2c} - Q_{6c}$$

$$Q_{8c} = 282888,393 + 279913,80 - 63039,56 = 499762,393 \text{ кДж/год.}$$

35. Ефективне контактування газу осушення і газогідратної маси в колоні 14 створюється при її перемішуванні шнековою мішалкою.

36. Виведений із колони осушення 14 охолоджений газогідрат (потік 7) надходить до подрібнювача 25. Далі газогідратна маса розділяється на потоки 8 і 9 у масовому співвідношенні 0,48 до 0,52 відповідно. Потік 9 надходить до гранулятора 23, де газогідрат формується у гранули діаметром 20 мм і пористістю, близькою до нульової. Потоки 8 і 10 (гранульований і подрібнений газогідрат) ретельно перемішуються у мішалці 24 і у вигляді потоку 11 надходять до пристрою для формування газогідратних блоків 26.

37. Основним елементом пристрою для формування газогідратних блоків є гідравлічний прес. Блоки формуються масою 250 кг у правильні шестикутні призми. Процес здійснюється шляхом повільного стиснення (протягом 12 хв). Після формування блоків подальші технологічні операції здійснюються при атмосферному тиску. У процесі здійснення операцій подрібнення, гранулювання, змішування гранульованого 10 і подрібненого 8 потоків та формування блоків відбувається поступове підвищення температури газогідратної маси до 259 К.

38. Сформовані газогідратні блоки 27 надходять на конвеєр, що проходить по термоізольованій камері, розділеної на чотири зони. З метою примусової консервації газогідратних блоків льодяною кіркою проводиться дворазове нанесення на їх поверхню за допомогою розпилювачів 28 і 32 (потоки 8в і 9в) охолодженої у теплообміннику 36 до 273,5 К води із розрахунку 3,63 кг на 1 т газогідрату (21 кг/год) та їх проміжне циркуляційне охолодження у зонах 29 і 33 повітрям чи азотом, охолодженим до 253 К у теплообміннику 30.

Теплове навантаження на теплообмінник 36 (при температурі потоку 8в 288 К) становить:

$$Q_{34} = 4,195 \cdot 21 \cdot 14,5 = 1277,3775 \text{ кДж/год.}$$

39. Продукцією установки є газогідратні блоки масою 250 кг. Продуктивність установки складає:

$$4852,776 + 726,02 + 111,37 + 89,28 + 21 = 5800,45 \text{ кг/год, або } 139,2 \text{ т/добу.}$$

Оскільки маса одного гідратного блока становить 250 кг, за добу виробляється 557 блоків (23,2 шт/год, 1 блок виробляється кожні 2 хв 35 с).

При довжині конвеєра 8 м на ньому розміщуються 10 блоків. Час знаходження кожного блока на конвеєрі становитиме 25 хв 50 с. При цьому час на завантаження-розвантаження становитиме 3 хв, знаходження в зоні нанесення води – 2 рази по 3 хв (із яких безпосередньо нанесення води триває по 40 с), знаходження у зоні обдування охолодженим повітрям (азотом) – два рази по 8 хв 25 с, із яких безпосередній обдув – по 6 хв.

Отримані блоки придатні до транспортування і тривалого зберігання у термоізольованих транспортних засобах і сховищах без додаткового охолодження.

Лінія циркуляції води

40. Як зазначалося вище, вода у даній технології, окрім того, що є складовою цільового продукту установки, виконує роль теплоносія при відведенні тепла гідратоут-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

ворсння і виконує роботу з перемішування вмісту реактора для створення ефективного контактування фаз. Для роботи установки використовується слабомінералізована технічна вода. При збільшенні мінералізації води в системі за рахунок ефекту газогідратного концентрування необхідно здійснювати її часткове виведення із установки (відбираючи від потоку 5в перед введенням до нього потоку підживлення 4в).

41. Кількість води підживлення (потік 4в) відповідно до матеріального балансу установки складається із залишку захопленої води (льоду) в газогідраті і води, що увійшла до складу газогідрату, тобто 4951,0 кг/год:

$$m_{3в} = (4852,776 + 726,02) - (837,681 - (36,76 + 52,52)) + 111,37 = 4941,768 \text{ кг/год.}$$

42. У реактор подається 33486,13 кг/год води, із якої 4206,86 кг/год зв'язується у газогідрат:

$$4852,77 - (664,85 - (15,73 + 3,24)) = 4206,86 \text{ кг/год.}$$

Отже, з реактора виводиться: 33486,13 – 4206,86 = 29279,24 кг/год води і 4852,776 + 242,639 = 5095,415 кг/год газогідрату. В апараті 10 до цієї маси приєднується потік 3в, який складається із 485,278 кг/год газогідрату і 323,518 кг/год води. Після відділення у пристроях 12 і 13 від потоку водогазогідратної суміші води (потік 1в) у ній ще залишається 14,668% мас. води, що становить 837,393 кг/год. Отже, в апаратах 13 і 14 від основного потоку відділяється 727,916 кг/год газогідрату та 29279,24 + 323,518 – 837,393 = 28765,365 кг/год води.

43. За допомогою насоса 31 тиск рідини потоку 2в підвищується до 12 МПа. У сепараторі 6 від нього відділяється потік 3в (485,278 кг/год газогідрату і 323,518 кг/год води). Потік 5в після сепаратора 6 складається із 28765,365 – 323,518 = 28441,847 кг/год води і 727,916 – 485,278 = 242,639 кг/год газогідрату. У потік 5в вводиться во-

да підживлення у кількості 4941,768 кг/год (потік 4в).

44. У теплообмінниках 5 та 4 (при температурі повітря $T < 273$ частково або повністю) потік 6в, який складається із основного потоку води із залишком газогідрату (потік 5в) і води підживлення (потік 4в), охолоджується від 276,92 до 273,5 К ($\Delta t = 3,42$ К). З урахуванням початкової температури і складу потоків 4в і 5в теплове навантаження $Q_{4,5}$ на теплообмінники 4 і 5 становить:

$$Q_{4,5} = 4,195 \cdot (4941,768 \cdot 14,5 + 28441,847 \cdot 1,5) + 242,639 \cdot 2,251 \cdot 1,5 = 480384,986 \text{ кДж/год.}$$

45. Теплове навантаження на теплообмінник 30 при охолодженні повітря або азоту від 255 до 253 К становить:

$$Q_{30} = 9,98 \cdot 560 \cdot 174 = 972451,2 \text{ кДж/год.}$$

Лінія циркуляції газу

46. На установку газ у кількості 833,3 м³/год (837,681 кг/год) надходить при температурі 293 К. У теплообміннику 16 його температура знижується при теплообміні з потоком 4г, попередньо охолодженого до 263 К і сепарованого газу. У реактор газ подається із температурою 268 К. Для цього у теплообміннику 16 потоку 4г передається:

$$Q_{16г} = 664,85 \cdot 5 \cdot 2,132 = 7005,2 \text{ кДж/год.}$$

При цьому потік 1г нагрівається на 5 К (до 288 К):

$$\Delta t = \frac{Q_{1г}}{m \cdot c_{1г}},$$
$$\Delta t = \frac{7005,2}{837,68 \cdot 2,107} = 5,0 \text{ К.}$$

47. У теплообміннику 17 температура потоку 2г знижується від 288 до 263 К, тобто на 25 К. Для цього від нього необхідно відвести (навантаження на теплообмінник):

$$Q_{17} = 837,68 \cdot 2,107 \cdot 25 = 44131,134 \text{ кДж/год.}$$

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД’ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

48. Згідно з п. 44 теплове навантаження на теплообмінник 5 (рис. 3.63) при охолодженні води (потік 6в) від 276,9 до 273,5 К становить 480384,986 кДж/год (133,44 кВт).

Згідно з п. 19 теплове навантаження на теплообмінник 9 при охолодженні водогазогідратної суміші (потік 2) від 287 до 275 К становить 1566499,53 кДж/год (435,139 кВт).

Згідно з п. 47 теплове навантаження на теплообмінник 17 при охолодженні потоку 2с від 288 до 263 К становить 44131,13 кДж/год (12,259 кВт).

Згідно з п. 34 теплове навантаження на теплообмінник 20 при охолодженні потоку 7с від 275 до 253 К становить 499762,39 кДж/год (138,823 кВт).

Згідно з п. 45 теплове навантаження на теплообмінник 30 при охолодженні повітря (потік 8с) до 253 К становить 972,45 кДж/год (0,27 кВт).

Згідно з п. 38 теплове навантаження на теплообмінник 36 при охолодженні води (потік 8в) від 288 до 273,5 К становить 1277,38 кДж/год (0,355 кВт).

Сумарне навантаження на теплообмінники 5, 9, 17, 20, 30, 36 становить:

$$\sum Q = Q_5 + Q_9 + Q_{17} + Q_{20} + Q_{30} + Q_{36}$$

$$\begin{aligned} \sum Q &= 480384,99 + 1566499,53 + 44131,13 + \\ &+ 499762,39 + 972,45 + 1277,38 = \\ &= 2593027,87 \text{ кДж/год;} \end{aligned}$$

$$\frac{2593027,87}{3600} = 720,286 \text{ кВт}$$

49. Ураховуючи різницю між температурою повітря у літній період (для України) і температурою холодоносія для запланованого рівня охолодження газогідратної маси та усереднених характеристик відомих холодильних установок [218], холодильний коефіцієнт доцільно взяти на рівні 1,2.

50. Ураховуючи можливу специфіку роботи установки (недостатній рівень облаштованості родовища), привід технологічного обладнання (холодильної установки і генератора електроенергії для електродвигунів насосів і вентиляторів) слід здійснювати

за допомогою двигунів внутрішнього згорання. Для їх роботи, звичайно, необхідно використати частину сировинного газу низького тиску.

Витрату газу B_z на привід холодильного агрегата із урахуванням холодильного коефіцієнта, теплоти його згорання Q_z (для даного складу $Q_z = 42,9 \text{ кДж/м}^3$) і термічного ККД двигуна внутрішнього згорання $\eta_{дв}$, наприклад, на рівні 0,55, визначають за формулою:

$$B_z = \frac{N_{хол}}{Q_z \cdot \eta_{дв}},$$

де $N_{хол}$ – необхідна потужність приводу холодильного агрегата,

$$\begin{aligned} B_z &= \frac{720}{1,2 \cdot 42,9 \cdot 10^4 \cdot 0,55} = \\ &= 0,0254 \text{ м}^3/\text{с} = 14,5 \text{ м}^3/\text{год}. \end{aligned}$$

На виробництво електроенергії для електроприводу насосів і вентиляторів додатково буде використано ще близько 10% газу від цієї кількості. Отже, за добу на технологічні потреби установки у літній період буде використано 2400 м³ газу, що становить 12% від кількості газу, зв’язаного у гідрат.

51. У теплообмінниках 5 і 9 відбувається відведення основної кількості тепла гідратування даного процесу (568,6 кВт, що становить близько 79% теплової енергії, яку необхідно відвести). При цьому тепло, що відводиться від потоків 2 і 5в, є низькопотенційним. Тому при температурі повітря нижче 273 К теплове навантаження на теплообмінники 5 і 9, а відповідно і на холодильну установку 21, можна повністю компенсувати за рахунок відведення тепла від потоків 2 і 5в в апаратах повітряного охолодження 4 і 8, витрачаючи при цьому енергію тільки на привід вентиляторів. За таких умов (температура повітря нижче 273 К) холодильний коефіцієнт холодильної установки становитиме як мінімум 1,6, а навантаження на неї становитиме:

$$720,3 - 568,6 = 151,7 \text{ кВт.}$$

Відповідно витрати газу B_z на привід холодильного агрегата у цьому випадку становитимуть:

$$B_z = \frac{151,7}{1,6 \cdot 4,29 \cdot 10^4 \cdot 0,55} = 0,004 \text{ м}^3/\text{с} = 14,5 \text{ м}^3/\text{год.}$$

З урахуванням газу на виробництво електроенергії (220 м³/добу) за низьких температур установка споживає 568 м³/добу газу, що становитиме лише 2,8% від кількості газу, переведеного у газогідратну форму.

Отже, порівняння енерговитрат на виробництво газогідрату за різної температури наглядно ілюструє доцільність максимального рознесення в часі виробничих етапів газогідратної технології.

У зв’язку з тим, що собівартість отримання холоду набагато вища за собівартість теплової енергії, а акумулювання достатньої кількості низькопотенційного тепла за рахунок сонячної радіації цілком можливе навіть у холодну пору року, ефективність пропонованої технології зростає при розміщенні об’єктів упровадження у напрямку з півдня на північ або у зони із більш вираженим континентальним кліматом.

Крім того, навіть за найбільш несприятливих для роботи установки умов на виробництво газогідрату із властивостями, які не потребують його додаткового охолодження в процесі транспортування і зберігання, витрачається лише 12% енергії у перерахунку на газ. У той же час процес зрідження природного газу за LNG-технологією потребує витрати до 25% енергії, що міститься у зріджуваному газі [181, 245], а газохімічні процеси (отримання метанолу, GTL на основі процесу Фішера-Тропша й ін.) економічно виправдані при масштабах виробництва, починаючи від декількох сотень млн м³/рік. Їх зворотне масштабування призводить до багатократного зростання питомих капіталовкладень і лише в окремих випадках може бути економічно виправдано [181, 252, 253].

Ці дослідження надають можливість підвищити ефективність і конкурентоспроможність газогідратної технології з метою раціонального використання вуглеводневих газів. На прикладі попутного нафтового газу запропоновано технологічний ланцюг, який містить виробництво газогідрату, його транспортування, зберігання і споживання, а також передбачає максимальне (а за можливості повне) рознесення в часі процесів його виробництва і споживання.

При цьому з метою утилізації тепла гідратоутворення через апарати повітряного охолодження його виробництво пропонується здійснювати у холодну пору року (чи доби) при температурі повітря нижче 278 – 280 К, а дисоціацію – у теплу, при температурі повітря вище 273 – 280 К за рахунок теплової енергії повітря (сонця).

Технологічний ланцюг раціонального використання вуглеводневих газів легко реалізується за умови виробництва газогідрату у формі газогідратних блоків, оскільки вони придатні до транспортування і довгострокового зберігання без значних капітальних витрат.

Пропонується як сховища для зберігання газогідрату використовувати безкаркасні газоопірні укриття, які тримають форму за рахунок тиску газу при контрольованій дисоціації частини газогідрату.

3.13. Висновки

На основі досліджень фазових переходів при гідратоутворенні, встановлено відповідні термобаричні параметри, засновані на граничних умовах утворення і дисоціації газових гідратів. Ці параметри авторами прийняті за основу схемних рішень з розробки технологій промислового виробництва штучних газових гідратів. Конкурентоспроможність таких технологій визначається техніко-економічними показниками і перевагу, безумовно, мають інтенсивні процеси безперервного виробництва.

Порівняння способів утворення газогідрату показало переваги способу, в якому контактування фаз здійснюється за допомо-

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄСНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

гою струминного апарата з падаючим струменем. Теоретично обґрунтовано технологічні умови утворення і стабільності гідратів вуглеводневих газів і запропоновано спосіб реалізації газогідратної технології з використанням струминного апарата з вільним падаючим струменем.

На підставі виявлених закономірностей масообміну та кінетики процесу гідратуутворення у контактному пристрої з вільним струменем одержано емпіричні залежності швидкості процесу від коефіцієнта масопереносу.

Запропоновано й обґрунтовано параметри способу виробництва гідрату вуглеводневого газу у вигляді газогідратних блоків великого розміру. З метою розробки технології виробництва газогідрату у блоках великого розміру було досліджено та проаналізовано процеси, що відбуваються під час стиснення газогідратної маси – режеляція, рекристалізація, дисоціація. Завдяки режеляції та рекристалізації відбувається додаткове ущільнення та зміцнення сформованих гідратних блоків.

Досліджені реологічні властивості штучно виробленого газогідрату. Установлено характер залежності осадки (деформації) газогідрату від величини створюваного ступінчатого навантаження в процесі його формування:

$$P = 0,103 \cdot h^{1,3}.$$

Виявлено, що під час прикладання постійної сили спочатку виникає миттєва деформація, а далі спостерігається деформація повзучості (процес затухаючої зміни форми зразка). Відносна деформація повзучості описується наступним рівнянням:

$$\epsilon_1 = 0,0089 \cdot (1 - e^{-0,076t}).$$

Установлено межі реологічних параметрів газогідратної маси: модуля початкової деформації E_0 26 – 369 МПа; модуля тривалої деформації E_1 134 – 674 МПа; коефіцієнта в'язкості η 1781 – 8905 МПа·с.

Для опису процесу спресовування газогідратної маси як пружно-в'язкого тіла за-

пропоновано реологічну модель, яка описується рівнянням:

$$E_0 \cdot n \cdot \frac{d\epsilon}{dt} + \epsilon \cdot H = n \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \sigma,$$

де $n = \frac{\eta}{E_0 + E_1}$ – час релаксації;

$H = \frac{E_0 \cdot E_1}{E_0 + E_1}$ – тривалий модуль деформації.

Установлено залежність абсолютної деформації повзучості h газогідратної маси від часу прикладання зусилля t :

$$h = 7,429 \cdot e^{-0,047t}.$$

З часом абсолютна величина скорочення зразка (швидкість деформації) зменшується і прямує до постійної величини $0,5 \cdot 10^{-5}$ м/с та не набуває нульового значення.

На основі цих досліджень встановлено, що стиснення зразка газогідрату супроводжується наступними процесами: руйнуванням кристалічної решітки газогідрату і льоду; перетворенням частини механічної енергії в теплову; частковою дисоціацією газогідрату з виділенням газу і вільної води (у тому числі й переохолодженої) та поглинанням енергії, необхідної для його дисоціації; утворенням газогідрату з води і газу з виділенням енергії гідратуутворення; теплообміном між поровим простором і кристалами. Причому ці процеси проходять одночасно й переважно у місцях контакту структурних одиниць. Переважання того чи іншого процесу залежить від початкової температури зразка і тиску газу в порах. Тому при температурі, вищій за точку кристалізації води, й атмосферному тиску переважатимуть процеси дисоціації і руйнування кристалів. Відповідно при низьких температурах переважають процеси, що відповідають перекристалізації: повторне утворення (але іншої форми та в іншому місці) газогідрату із продуктів дисоціації й кристалізація переохолодженої води.

Також вироблений газогідрат до моменту його формування в гранули, необхідно

3. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ – НЕВІД'ЄМНИЙ КРОК ДО МОЖЛИВОСТІ ЇХ ВИДОБУВАННЯ, ЗБЕРІГАННЯ ТА ТРАНСПОРТУВАННЯ

піддавати примусовій консервації шаром більш стабільного за даних термобаричних умов гідрату. Отже, шар більш стабільного гідрату утворюється навколо елементарних структур газогідратної маси. Виробництво гідратних монолітних блоків запропоновано здійснювати шляхом їх формування із суміші подрібненого та гранульованого газогідрату у відповідному співвідношенні. З метою підвищення стабільності вироблених блоків запропоновано здійснювати їх примусову консервацію шаром льоду.

При розширенні джерел постачання природного газу традиційні технології його накопичення, транспортування і зберігання часто виявляються неефективними. Обгру-

нтовано перспективи впровадження технології транспортування газу у газогідратній формі. Виділено проблеми, які необхідно вирішити у процесі розробки промислової газогідратної технології. Описано конструктивні особливості наявної модульної лабораторної газогідратної установки для відпрацювання елементів даної технології.

Розроблено технологічний ланцюг, який включає виробництво газогідрату, його транспортування, зберігання і споживання та газогідратну технологію, що пропонується як складова технологічного ланцюга переробки вуглеводневих газів у нафтогазовому комплексі та хімічній промисловості.

4.1. Актуальність проблеми утилізації метану вугільних шахт

При розробці вугільних родовищ відбувається інтенсивний викид попутних вуглеводневих газів у навколишнє середовище. Метан, який є головним компонентом вихідної газової суміші, стримує видобуток вугілля, підвищує його собівартість, погіршує комфортність і безпеку праці шахтарів, а виділення метану на поверхню призводить до негативних екологічних наслідків. Вугільні шахти є значним джерелом викидів метану – одного з парникових газів, вплив на глобальне потепління якого на планеті Земля у 20 разів перевищує відповідний потенціал впливу від діоксиду вуглецю [254].

Однією з проблем, що має місце при розробці вугільних родовищ, є вибухонебезпечність метану, що міститься у вугільних пластах (80 – 95%). Для досягнення безпеки при виконанні гірничодобувних робіт метан дегазується та виноситься в атмосферу. Залежно від застосовуваного способу дегазації, а також часу її здійснення, концентрація метану в газовій суміші, що виноситься, змінюється у широкому діапазоні – від одиниць до десятків відсотків при різкому коливанні дебітів.

На сьогоднішній день до атмосфери надходить 95% метану, що виділяється при експлуатації шахт. Видобуток вугільними підприємствами і використання шахтного метану може істотно скоротити об'єми його надходження до атмосфери. Як самостійний енергетичний ресурс метан вугільних пластів почав розглядатися енергетиками з 1970-х років. Як попутна корисна копалина шахтний метан використовується уже протягом понад 40 років, в основному для задоволення енергетичних потреб шахт.

Запобігання небезпечним скупченням метану у виробках високометаномісних пластів вугільних шахт здійснюється шляхом штучної дегазації джерел метану, тобто організацією ізольованого від гірничих виробок виведення на поверхню висококонцентрованих метаноповітряних сумішей. Найбільш ефективне відпрацювання газо-

носних пластів при виділенні шахтного метану забезпечує спосіб комплексної дегазації за допомогою вертикальних дегазаційних свердловин [255]. Дегазація вугільних полів має три аспекти: видобуток метану як енергоносія, забезпечення безпеки ведення гірничих робіт, зниження викидів метану в атмосферу.

Питання переробки метану вугільних родовищ на сьогоднішній день є одним з ключових. Безліч досліджень ведеться для забезпечення безпеки експлуатації шахт, комплексного освоєння мінеральних ресурсів і охорони навколишнього середовища. Найбільш перспективним напрямом зниження негативного впливу, що спричиняється викидами газу вугільних пластів у атмосферу, є отримання газових гідратів з шахтного метану дегазаційних свердловин. Розробка необхідної технології значно покращить не лише екологічну, а й економічну ситуацію в Україні.

Усвідомлюючи потенціал шахтного метану, все більше компаній уловлюють та продають його для різних індустріальних потреб, або виробляють тепло чи електроенергію для власних потреб. У тому випадку, коли концентрація шахтного газу, що уловлюється, близька до 100%, поставки його для промислового використання є найбільш привабливим способом використання метану. Однак, крім високої концентрації метану, газ повинен задовольняти інші жорсткі вимоги, такі як відсутність домішок, води і пилу. Оскільки вугільний газ набуває все більшої значущості у світі не тільки як додаткове джерело мінерально-сировинної бази вуглеводнів, але і як фактор зниження ризиків газових викидів у шахтах та пов'язаних з ними аварійних ситуацій, даному питанню присвячено низку наукових публікацій та науково-дослідних робіт [256 – 258].

За попередніми оцінками, світові ресурси метану оцінюються у 260 трлн м³. Найбільш значні його запаси зосереджено у США, Китаї, Росії, Австралії, ПАР, Індії, Польщі, Німеччині та Україні. Через відсутність єдиних методик визначення запасів

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

шахтного метану дані про його кількість дещо відрізняються. Їх величина в основних вугледобувних країнах світу, відповідно до одного з джерел, наведена у табл. 4.1 [259].

Таблиця 4.1. Запаси метану вугільних пластів у вугледобувних країнах світу

Країна	Запаси метану, трлн м ³
США	60
Росія	58
Китай	28
Австралія	22
Індія	18
Німеччина	16
ПАР	13
Україна	8
Казахстан	8
Польща	3
Інші країни	26
Всього у світі	260

Як бачимо, Україна має значні запаси метану, що знаходиться у вугільних пластах, пропластках та оточуючих гірських породах, який може стати цінним енергоресурсом і бути використаним як автомобільне паливо, а також у місцевій інфраструктурі для опалення та вироблення електроенергії. Ресурси метану вугільних пластів, або шахтного метану, в Україні (в основному на Донбасі) складають, за мінімальними підрахунками, 1,7 – 2 трлн м³. Шахтами Донбасу за рік виділяється близько 1,5 млрд м³ метану, Львівсько-Волинським вугільним басейном – близько 60 млн м³. Частка газу, що використовується як паливо, становить лише 8%, інша його частина просто викидається в атмосферу і забруднює навколишнє середовище.

Україна є одним із найбільших джерел викидів метану в Європі. Метан як паливо використовують лише на кількох українських шахтах. За кількістю викидів вугільного метану в атмосферу Україна посідає четверте місце у світі, що наглядно демонструє діаграма, наведена на рис. 4.1.

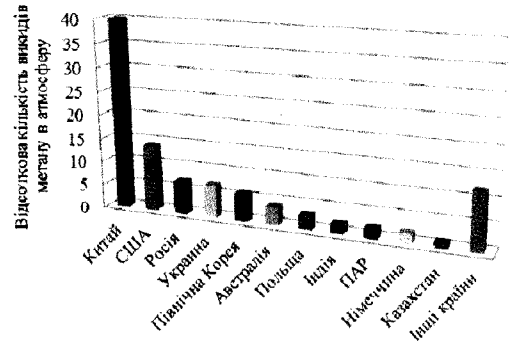


Рис. 4.1. Структура викидів шахтного метану основних вугледобувних країн світу: Китай – 40%; США – 14%; Росія – 7%; Україна – 7%; Північна Корея – 6%; Австралія – 4%; Польща – 3%; Індія – 2%; ПАР – 2%; Німеччина – 2%; Казахстан – 1%; інші країни – 12%

При середньому вмісті метану у вугіллі 15 м³/т [260] та середньорічному рівні його видобутку 88,2 млн тонн, що складає 1,12% від світового видобутку [259], кількість метану, що вилучається при видобутку та транспортуванні (близько 2 млрд м³) за внеском у парниковий ефект еквівалентна спалюванню 9 млрд м³ природного газу.

Беручи до уваги колосальні об'єми газу, зосередженого у вугільних пластах, необхідною є його утилізація, яка несе в собі наступні позитивні аспекти:

- альтернативний енергетичний ресурс, який допоміг би знизити залежність України від імпортованого палива з країн СНД;
- можливість використання шахтного метану для генерації електроенергії;
- можливість використання шахтного метану для закачування його у газопровід;
- зниження екологічної небезпеки за рахунок скорочення викидів парникового газу метану українськими шахтами в атмосферу;
- підвищення безпеки і продуктивності праці шахтарів.

4.2. Обґрунтування можливості одержання газових гідратів з метаноповітряних сумішей дегазаційних свердловин вугільних шахт

Газогідратна технологія зберігання і транспортування природного газу є реальною перспективою майбутнього, оскільки в 1 м^3 газового гідрату міститься близько 200 м^3 метану, якому не характерно самозаймання, притаманне метану у вільному або зрідженому стані. У цьому зв'язку розробка методу отримання газових гідратів з шахтних метаноповітряних сумішей та технології його транспортування є досить актуальними й економічно доцільними при розробці вугільних родовищ [261]. Комплексний підхід дозволить об'єднати технологію видобутку вугілля і метану в єдину систему, підвищить рентабельність вугільних шахт, безпеку праці та забезпечить енергетичну незалежність нашої держави.

Виходячи з аналізу загального стану даних проблем, теоретичних і експериментальних досліджень в області газогідратних технологій відповідно з поставленою метою здійснювалося вирішення наступних задач:

– наукове обґрунтування й оцінка можливості утилізації шахтного метану газогідратним способом;

– розрахунок умов гідратуутворення метаноповітряних сумішей різного складу за допомогою констант рівноваги.

Відомим фактом є те, що газові гідрати утворюються і стабільно існують у широкому діапазоні температур і тисків. Але кожен окремий газ характеризується строго певними параметрами тиску і температур стабільного існування гідрату. Процес утворення газогідрату визначається складом газу, станом води та її мінералізацією, зовнішнім тиском і температурою.

Для прогнозування умов утворення газогідратів окремих газів і складних природних газових сумішей використовуються різні аналітичні методи, в основу яких покладено застосування емпіричних констант, отриманих з різною точністю і припущеннями.

Природні гази, що складаються із сумішей окремих компонентів, утворюють змішані газові гідрати. При цьому одночасно утворюються кристали, характерні як для метану, так і для етану. Тобто для умов газоповітряних сумішей дегазаційних свердловин слід застосовувати поняття змішаних газогідратів [262].

4.3. Історія створення експериментальних установок типу НПО для дослідження процесів гідратуутворення

Відкриття природних, а також техногенних газових гідратів, їх висока енергоемність (1 м^3 природного газового гідрату містить близько $164 - 200 \text{ м}^3$ метану), глобальна значимість у промисловості й інші важливі аспекти їх утворення та існування викликали величезний інтерес до цих сполук дослідників усього світу та стимулювали широку розробку газогідратної тематики.

Для з'ясування питань, пов'язаних з процесом гідратуутворення, необхідно вивчити особливості отримання газових гідратів в експериментальних умовах, а також дослідити кінетику даного процесу з наступним отриманням нових закономірностей утворення гідратів газу.

На кафедрі підземної розробки родовищ НГУ в 2009 році була створена оригінальна лабораторна установка НПО-1, за допомогою якої були отримані перші дослідні зразки газового гідрату метану при температурі $+19...+20^\circ\text{C}$ і тиску $18 - 20 \text{ МПа}$ (рис. 4.2).

Було проведено низку експериментів, які дозволили отримати параметри процесу гідратуутворення. Експеримент проводився протягом чотирьох днів при кімнатній температурі. Отримані при цьому зразки газових гідратів дали нам підстави стверджувати, що навіть при таких температурах можливий процес гідратуутворення.

Принцип роботи установки (рис. 4.3) полягає в наступному: спочатку в установці створюється вільний об'єм, рівний $120 - 150 \text{ см}^3$. Після цього відкривається вентиль 2 і газ заповнює вільний об'єм 4.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ



Рис. 4.2. Лабораторна установка НПО-1 для створення термобаричних умов отримання газових гідратів

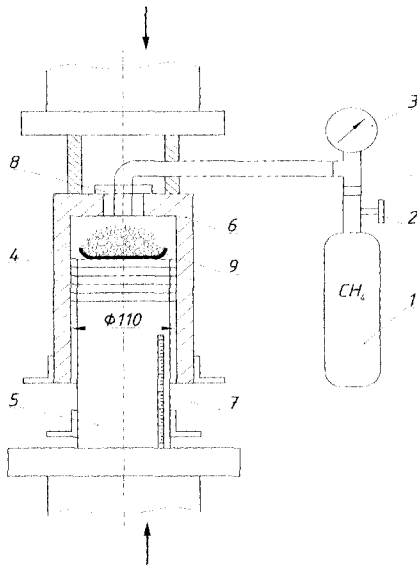


Рис. 4.3. Принципова схема лабораторної установки НПО-1: 1 – балон з метаном; 2 – вентиль; 3 – манометр; 4 – резервуар; 5 – поршень; 6 – циліндр; 7 – лінійка; 8 – ущільнювач; 9 – чаща з утвореними газовими гідратами

Тиск газу в установці стає рівним тиску газу в балоні (від 10 до 18 МПа). Після наповнення установки газом вентиль 2 перекривається. Потім включається прес. Поршень 5 переміщується, стискаючи газ в установці. При досягненні тиску 20 МПа прес вимикається. Тиск в установці падає і опускається нижче максимального на 20–25% за рахунок розчинення газу у воді.

Потім вентиль 2 відкривається, і тиск в установці знову підвищується до тиску газу в балоні 1. Вентиль знову закривається і включається прес. Таких циклів навантаження і зупинки преса проводиться від 5 до 10, тобто до тих пір, поки тиск перестане падати. Потім прес вимикається, і при тиску, рівному тиску газу в балоні, установка залишається на кілька діб.

У 2011 році була створена більш вдосконалена установка НПО-2 (рис. 4.4). Температура повітря в холодильній установці лабораторії становить +6...+8°C.

Принцип роботи установки такий же, як і в НПО-1, але ця версія має додатковий отвір у верхній частині циліндра, до якого приєднаний гнучкий шланг високого тиску для подачі CO_2 та здійснення процесу заміни CH_4 на CO_2 в попередньо утвореному метановому гідраті.

Також НПО-2 оснащена системою відеоспостереження, яка передає картинку ємності, в якій утворюються газові гідрати, в реальному часі та дозволяє зафіксувати час утворення гідрату. Потрібно відзначити, що наявна відеосистема дає тільки загальний «грубий» вигляд того, що відбувається всередині установки і не має достатньо високого розширення аби розглянути процес утворення центрів кристалізації гідрату, тобто детального вивчення процесу утворення газогідратів при даних термобаричних умовах, що дозволило б моделювати даний процес для передбачення поведінки газових гідратів, зокрема кінетику їх утворення при різних умовах.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ



Рис. 4.4. Установка НПО-2 в морозильній камері



Рис. 4.5. Зразки газових гідратів, отриманих в лабораторних умовах

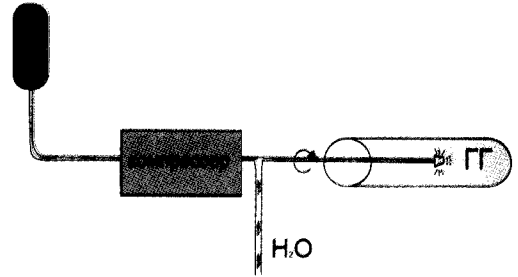


Рис. 4.6. Схема лабораторної установки для моделювання процесів гідратоутворення

Після закінчення експерименту установка розбирається і з ємності витягуються утворені газові гідрати (рис. 4.5). Їх можна піддавати дослідженням, фотографувати. При цьому чути потріскування – вони розкладаються з виділенням метану. Якщо ж газогідрати помістити в колбу з вузькою шийкою і трубкою, через яку буде виходити газ, то газогідрати можна підпалити. Період розкладання газових гідратів при кімнатній температурі й атмосферному тиску становить близько 30 хв.

Для отримання та моделювання технологічних параметрів процесу гідратоутворення в лабораторних умовах була змонтована унікальна установка НПО-3 (рис. 4.6). Установка містить газовий балон (метановий), компресор, трубу для підведення води, прозору ємність для утворення газового гідрату і хроматограф.

Установка повинна поміщатися в спеціальну холодильну камеру, що дозволяє моделювати процес гідратоутворення при різних температурних параметрах. Принцип роботи установки для отримання газових гідратів у лабораторних умовах реалізується наступним способом: з метанового балона газ надходить у компресор, виходить з нього під певним тиском і змішується з водою, що подається по іншому шлангу.

Потім суміш води і газу під певним тиском виходить з високонапірної форсунки в ємність для формування газових гідратів. Ємність встановлюється у холодильну камеру для підтримання певної температури, необхідної для процесу утворення газового гідрату, а балон з метаном і компресор знаходяться поза камерою. Установка оснащена вікном для візуального спостереження процесу гідратоутворення та фазових переходів.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Метою проведення експериментальних досліджень було одержання зразків газових гідратів при різних станах. У ході лабораторних експериментів створено різні вихідні термобаричні та фізико-хімічні параметри процесу гідратуутворення й отримано зразки газових гідратів штучним шляхом (рис. 4.7).

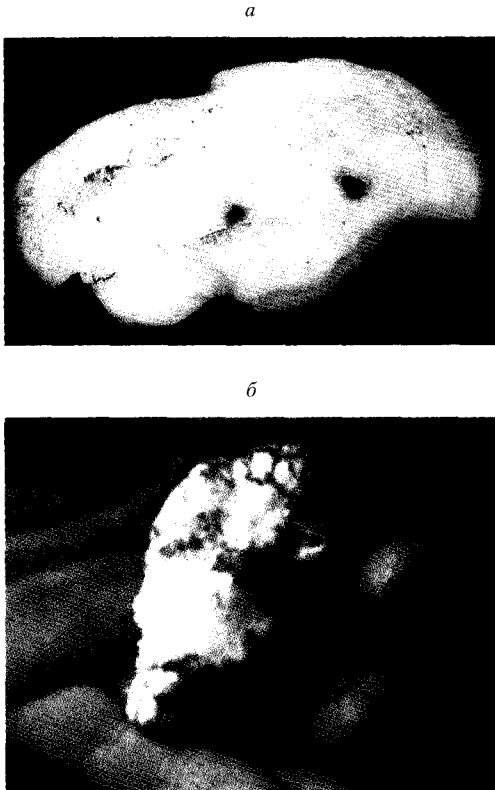


Рис. 4.7. Газогідрати, отримані в лабораторних умовах

Експерименти проводилися при різних параметрах – діапазон тисків від 0,1 до 6 МПа, різна вологість метаноповітряної суміші та діапазон температур від -8 до $+6^{\circ}\text{C}$ (табл. 4.2). У результаті були отримані графічні залежності параметрів процесу гідратуутворення (рис. 4.8).

Таблиця 4.2. Параметри отримання штучних газових гідратів

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тиск, МПа
-8	0,5
-8	0,3
-6	0,4
-5	0,6
-4	0,7
-4	0,9
0	1,5
1	1,7
2	2,0
2,5	2,0
3	2,3
3	2,7
4	3,0

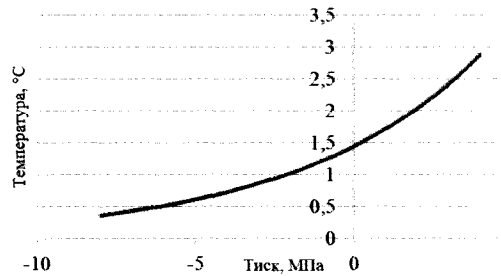


Рис. 4.8. Діаграма фазових переходів при утворенні штучних газогідратів

4.4. Проведення серії експериментів з метою обґрунтування оптимальної швидкості формування газогідратів та її зв'язок з якістю отриманих зразків

4.4.1. Теоретичне обґрунтування досліджень кінетики гідратуутворення

Головною проблемою, що має місце при дослідженні процесу утворення газових гідратів, є фактор часу. Саме тому проводиться безліч дослідницьких робіт, присвячених інтенсифікації процесу гідратуутворення. Тобто основною метою досліджень є закономірності утворення газогідратів з газових сумішей різного складу.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Для розробки способу безперервного виробництва газових гідратів важливим є глибоке розуміння кінетики гідратування. Більшість відомих досліджень газових гідратів в основному зосереджена на вивченні механізму їх утворення і дисоціації [262, 264]. При цьому їх результати показали, що ці процеси відбуваються досить повільно. Утворення гідратів в лабораторних умовах зазвичай займає від 6-ти годин до декількох днів і тижнів.

В експериментальному вивченні кінетики гідратування існує два принципово відмінних напрями: перший, – коли дослідження проводяться за відсутності вимушеного перемішування, тобто підвид гідратування компонентів відбувається у результаті дифузії, а відведення виділеного при фазовому переході тепла – за законами теплопровідності; і другий напрям (динамічний режим), – коли вплив дифузії та теплопровідності знімається шляхом перемішування речовини. Перевагою першого напрямку є можливість дослідження процесу гідратування на етапі зародження центрів кристалізації, а також можливість проведення візуальних спостережень та кінетико-морфологічних досліджень.

До першого напрямку відносяться дослідження, у ході яких встановлено, що: швидкість утворення центрів кристалізації на поверхні вільної води залежно від ступеня переохолодження має дзвоноподібний характер з максимумом, що залежить від величини тиску; радіальна швидкість поверхнево-контактного зростання гідрату складає 0,1 – 0,7 мм/с у діапазоні тисків 55 – 125 кг/см² і ступеня переохолодження 0...–10°C [195].

Оцінка часу переходу крижаної кульки в гідрат при припущенні про те, що кінетика гідратування визначається швидкістю дифузії газу через гідрат, дає величину такого ж порядку, що дозволяє стверджувати наступне:

– на поверхні льоду в присутності газу виникають зародки гідратів, на яких внаслідок того, що тиск парів води над гідратом менше, відбувається конденсація парів во-

ди, що утворюються в результаті сублімації крижаних кристаликів, і перехід її в гідрат, поки весь лід не випарується і не перейде в гідрат;

– після утворення на поверхні льоду в присутності газу зародків гідратів подальший перехід льоду в гідрат відбувається в результаті дифузії газу через шар гідрату, що утворився, – лімітуючим є осташій.

Таким чином, для експериментального дослідження кінетики процесу гідратування при подачі газу в реактор з рідиною за допомогою струминного апарата, в лабораторії інноваційних технологій НГУ були проведені експерименти з застосуванням різноманітних способів інтенсифікації процесу гідратування. Слід відзначити, що у сучасному науковому співтоваристві гідрати газів є одним з об'єктів дослідження фізичної хімії – клатратних з'єднань. Проте процес утворення газових гідратів і його кінетика мало вивчені й, найвірогідніше, відносяться до предмета нової науки – супрамолекулярної хімії. Інтерес до цієї проблеми викликаний ще й тим, що використання газових гідратів як перспективного джерела вуглеводневої сировини пов'язане з необхідністю розробки нових технологій його транспортування й переробки.

Дослідження кінетики гідратування проводяться, як правило, із застосуванням непрямих методів, основаних на вимірах витрати газу – гідратуванняча і води. З іншого боку, актуальним є дослідження кінетики процесу гідратування під дією фізичних полів, а саме при інтенсивному перемішуванні, вібрації, з додаванням поверхнево-активних речовин та в магнітному полі.

Оскільки прискорення процесу гідратування є однією з основних наукових і практичних цілей вивчення природи газових гідратів, очевидно є актуальність та необхідність дослідження кінетики гідратування при різних його режимах. Були проведені експерименти зі створення штучних газових гідратів з газу дегазаційних свердловин Донецького вугільного басейну.

Дослідження спрямовані на розробку технології переведення метаноповітряної

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

суміші дегазаційних свердловин Донецького регіону в газогідратний стан з подальшим її оптимальним транспортуванням промисловим і енергетичним компаніям для використання як енергоносія [265].

Як відомо, властивості води у магнітному полі досить різноманітні. Літературні дані свідчать про те, що в основу тих або інших гіпотез покладено ефект Рассела, опублікований ним ще у 1897 році [266]. Результати досліджень автора підтверджують роботу гіпотезу В.В. Митрофанова і В.М. Герасимова про те, що магнітне поле, що діє на воду безпосередньо, не здатне викликати в ній явно виражених змін її властивостей. У той же час, поле може ініціювати в магнітному рухомому потоці процеси, які здатні зруйнувати водневі зв'язки у молекулах води і наситити потік активними атомарними частками O_2 і H .

У роботі В.В. Митрофанова та В.І. Соколова [267] показано, що молекули H_2 і O_2 не можуть вийти відразу з атомів, а проходять стадію утворення так званих збуджених молекул H_2^* і O_2^* . Якщо у момент утворення цих молекул поруч не є присутніми частки, здатні прийняти надлишок енергії, то збуджені молекули розпадаються на атомарні частки водню і кисню. У тому ж випадку, коли такі частки – «приймачі енергії» – є, то реакція йде з утворенням молекул H_2O . За гіпотезою авторів, у той момент, коли в системі збуджених молекул H_2^* і O_2^* починається розпад на атоми водню і кисню й з'являється метан у необхідних для утворення газогідрату термобаричних умовах, то відбувається прискорення процесу гідратоутворення. На першому етапі утворюється кристалічний гідрат розчиненого газу з певним хімічним складом і кристалографічними властивостями. Молекула CH_4 займає порожнину, утворену молекулами води, швидкість утворення якої залежить від магнітного поля і складу водного розчину.

Також існує низка цікавих гіпотез В.І. Класена про дію магнітного поля на іони солей, розчинених у воді [268]. Перша полягає у тому, що під дією магнітного по-

ля відбувається поляризація і деформація іонів, вони зближуються й утворюють додаткові центри кристалізації, завдяки яким також прискорюється процес гідратоутворення в магнітному полі. Друга гіпотеза припускає дію магнітного поля на колоїдні домішки води, які розпадаються і створюють в системі додаткові центри кристалізації. Такі центри, на нашу думку, при додаванні метану і створенні необхідних термобаричних умов гідратоутворення слугують точками зародження метанових кристалогідратів. Третя гіпотеза об'єднує уявлення про можливу дію магнітного поля на структуру води. Ця дія, з одного боку, може викликати зміни в агрегації молекул води, з іншого – порушити орієнтацію ядерних спінів водню в її молекулах.

Існує гіпотеза про дію магнітного поля на іони води таким чином, що навколо них утворюються оболонки гідратів з молекул водню і кисню з посиленою рухливістю. Чим більше і стійкіше така оболонка, тим важче іонам зближуватися або осідати в порах адсорбента [269]. У нашому випадку такий процес є додатковим джерелом внутрішньоіонного змішування, що також прискорює процес гідратоутворення. Дане явище підтверджене нами у попередніх дослідженнях [265]. У цю картину вписується і наше припущення про вплив на такий розподіл молекул води поверхнево-активних речовин, що використовувалися для дослідження процесу утворення газогідратів, з метою прискорення швидкості процесу.

Оскільки дегазаційні свердловини територіально розташовані по шахтних поля, авторами пропонується створення мобільної установки з прискореною технологією, яка дозволить безперервно переводити метан, що виходить зі свердловин, у газогідратний стан, аби уникнути необхідності акумуляції газової фази поблизу кожної дегазаційної свердловини з подальшим оптимальним його транспортуванням до споживача.

Таким чином, авторами було досліджено кінетику утворення газогідратів з додаванням в реактор гідратоутворення поверхнево-активних речовин (ПАР) у присутності маг-

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

нітних полів та інтенсивного перемішування для прискорення процесу гідратування.

В основу технології покладено принцип створення первинних умов, максимально наближених до природних, таких, що дають можливість штучно отримати газовий гідрат. Як нам уявляється, одним з основних процесів утворення газогідратів є процес перебудови структури води, що впливає на кінетику гідратування.

Одним з методів інтенсифікації технологічних процесів в області кріохімії є магнітна обробка водних розчинів [270]. Ця передумова лягла в основу застосування методів класичної магнітохімії для прискорення процесу гідратування. Відомо, що швидкостями хімічних реакцій можна варіювати при повідомленні системі енергії набагато меншої, ніж енергія теплового потоку [269]. Є результати експериментальних досліджень, які свідчать про те, що магнітна обробка помітно впливає на перебудову структури води, як приклад – гідратацію іонів. З одного боку, як було з'ясовано В.С. Духаніним і Н.Г. Ключниковим [270, 271], омагнічування призводить до деякого «розпушування» структури води, що супроводжується її впорядкуванням і збільшенням кількості довготривалих «мерехтливих» груп. З іншого боку, за даними В.І. Класена [270] відбувається збільшення кількості вільних моновимірних, рухливіших молекул води і, як наслідок, зростає активність такої водної системи, що неминуче відображається на її фізико-хімічних властивостях.

Дія магнітних полів на природні водні системи або іони, які завжди у них містяться, оснований на об'єднанні продуктів дисоціації води – гідроксилу і гідроксонію – в кільця, стійкість яких була передбачена Ліпінкоттом [272]. Таким чином, омагнічування системи призводить до специфічної структуризації води, що містить іони після її магнітної обробки. Наприклад, Л.Д. Кисловський і В.В. Пучков [273] висувують гіпотезу про утворення великих молекулярних асоціатів навколо іонів кальцію (най-

більш характерною домішкою у технічній і природній воді).

Л.Д. Кисловський ґрунтується при цьому на уявленнях Л. Полінга про наявність у воді клатратних структур, що відіграють основну роль в утворенні газових гідратів. Такі структури можуть існувати у воді тим довше і бути розвинені тим більше, чим більшою мірою відповідають розмірам порожнин іонів або молекул, що знаходяться в них. Діаметр гексааквакомплексу кальцію (рис. 4.9), рівний 0,516 нм, добре відповідає діаметру однієї з порожнин клатратної структури (0,52 нм).

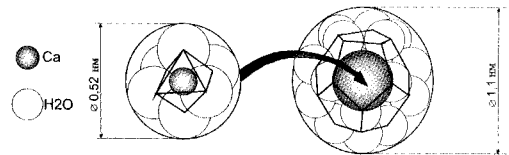


Рис. 4.9. Стабілізація гексааквакомплексу кальцію $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ в порожнині додекаедричної структури води: а – гексааквакомплекс кальцію; б – додекаедрична структура з молекул води [273]

Це призводить до утворення великих метастабільних іонів, які можуть значно змінювати структуру і властивості води [273]. Аналогічним чином, окрім іонів кальцію можуть бути й інші заповнювачі клатратних порожнин – наприклад, молекули метану. Для виникнення таких аквакомплексів необхідно подолати певний активаційний бар'єр, що і відбувається при дії магнітного поля.

Слід зауважити, що хоча гексааквакомплекс метастабільні, час їх існування може обчислюватися багатьма годинами.

У природних водах, що містять катіони кальцію, процес утворення газових гідратів прискорюється за рахунок утворення аквакомплексів, які є центрами кристалізації. У нашому випадку додатковим каталізатором процесу є вплив магнітного поля, під дією якого прискорюється утворення порожнин, які прагне зайняти молекула метану.

4.4.2. Проведення експериментів з прискорення процесу гідратування

Для проведення експериментальних досліджень із відпрацювання елементів технології виробництва газогідратів з газу дегазаційних свердловин шахтоуправління «Покровське» в лабораторії інноваційних технологій кафедри підземної розробки НГУ був створений комплекс лабораторного устаткування, основу якого складає модульна лабораторна газогідратна установка, встановлена у кліматермокамері. Проведена серія експериментів з отримання газових гідратів у реакторі на установці НПО-5 (рис. 4.10).

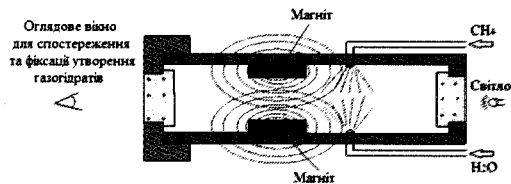


Рис. 4.10. Схема реактора для досліджень кінетики гідратування

Базуючись на основних результатах, отриманих на попередніх етапах досліджень, авторам вдалося оптимізувати початкові умови з метою можливості інтенсифікації процесу гідратування.

У зв'язку з цим експериментальні дослідження проводилися по чотирьох варіантах:

- 1 варіант – вільне перемішування у реакторі газу та води;
- 2 варіант – примусове перемішування водногазової суміші;
- 3 варіант – перемішування водногазової суміші в магнітному полі;
- 4 варіант – перемішування водногазової суміші в магнітному полі з додаванням до системи ПАР.

1 варіант. У реакторі було задано тиск 2 МПа та температурний режим у діапазоні від +0,5 до +4°C (табл. 4.3, рис. 4.11), технологічно було здійснено вільне перемішування в реакторі газу та води. Перші ознаки гідратування були виявлені при + 0,5°C

через 6,1 год. Такі показники явно не задовольняли поставлений меті.

Таблиця 4.3. Параметри утворення газових гідратів за першим варіантом

t, °C	T, год
+0,5	6,1
+1,0	6,3
+1,5	6,5
+2,0	7,0
+2,5	7,4
+3,0	8,0
+3,5	8,4
+4,0	9,0

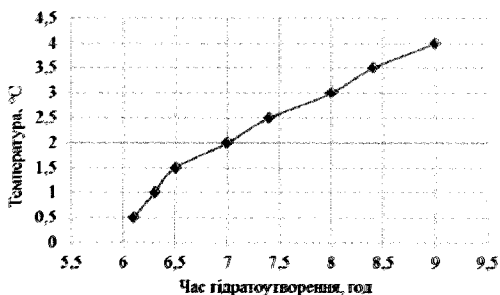


Рис. 4.11. 1 варіант – вільне перемішування у реакторі газу та води

2 варіант. У реакторі було задано тиск 2 МПа та температурний режим у діапазоні від + 0,5 до + 4°C (табл. 4.4, рис. 4.12), технологічно було здійснено інтенсивне перемішування водногазової суміші. Поява перших газових гідратів була зафіксована при +0,5°C вже через 4 год.

Таблиця 4.4. Параметри утворення газових гідратів за другим варіантом

t, °C	T, год
+0,5	4,0
+1,0	4,2
+1,5	4,6
+2,0	5,1
+2,5	5,6
+3,0	6
+3,5	6,2
+4,0	6,5

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

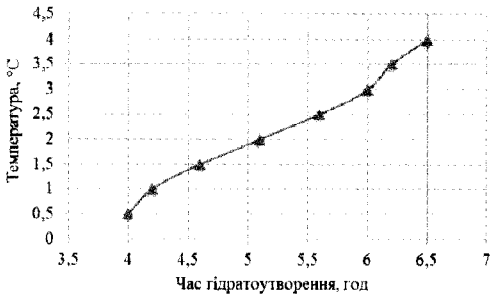


Рис. 4.12. 2 варіант – примусове перемішування водногазової суміші

Було відмічено явне прискорення процесу гідратування, що свідчить про керуваність даного процесу. У цьому зв'язку було проведено ще один експеримент за третім варіантом.

3 варіант. При тому ж тискові (2 МПа) і при тих же температурах (для чистоти експерименту) було здійснено перемішування водногазової суміші у магнітному полі. Для створення магнітного поля всередину реактора було поміщено 4 магніти (рис. 4.10). Параметри процесу гідратування за третім варіантом наведено в табл. 4.5. При тих же параметрах, але в магнітному полі, почали формуватися газогідратні структури у прискореному режимі (рис. 4.13), а саме через 2 год.

Таблиця 4.5. Параметри утворення газових гідратів за третім варіантом

t, °C	T, час
+0,5	2,0
+1,0	2,2
+1,5	2,5
+2,0	2,8
+2,5	3,2
+3,0	3,6
+3,5	3,9
+4,0	4,2

Таким чином, при звичайному перемішуванні гідрат метану утворюється від 4 до 7 годин, а при такому ж перемішуванні, але в магнітному полі, період його утворення ско-

рочується в 2 рази при тому ж діапазоні температур та заданому тискові 2 МПа (*const*).

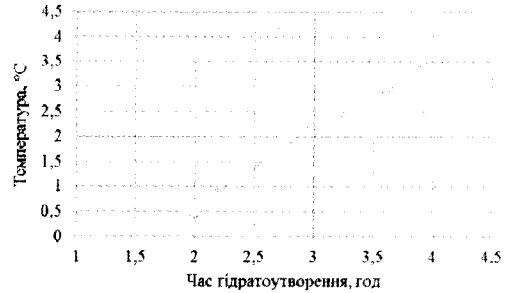


Рис. 4.13. 3 варіант – перемішування водногазової суміші в магнітному полі

Таким чином, при звичайному перемішуванні гідрат метану утворюється від 4-х до 7-ми годин, а при такому ж перемішуванні, але в магнітному полі, період його утворення скорочується в 2 рази при тому ж діапазоні температур та заданому тискові 2 МПа (*const*).

Отримані у ході лабораторних досліджень результати за трьома варіантами експериментів були зведені до узагальнюючого вигляду і, відповідно, був побудований узагальнюючий графік (рис. 4.14), що показує зміну інтервалу часу гідратування при різних варіаціях параметрів процесу отримання газових гідратів.

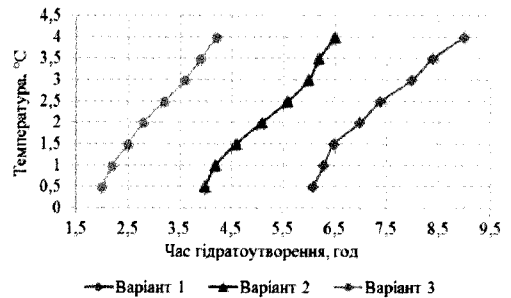


Рис. 4.14. Періоди утворення газогідратів за трьома варіантами

Ще одним способом інтенсифікації процесу гідратування є застосування ПАР. При проведенні лабораторних досліджень

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

за речовину, що прискорює процес утворення газових гідратів, було прийнято рішення використовувати поверхнево-активну речовину – ДБ (дібутилфенол, оброблений окисом стилену).

Для дослідження ступеня впливу ПАР на процес утворення газових гідратів було проведено кілька експериментів з додаванням у воду ПАР різної концентрації при температурі всередині газогідратного реактора +7 ... +10°C і тиску 5 МПа. Кількість ПАР замірювали п'ятикубовим шприцом. Результати даних експериментів наведено в табл. 4.6 та на рис. 4.15 – 4.17.

Таблиця 4.6. Кількість ПАР, що додається, та її вплив на час утворення газогідратів

Кількість ПАР, мл	Час утворення газових гідратів, хв
0,3	220
0,5	200
1,0	100
2,0	50
3,0	20
4,0	35
5,0	50
6,0	90
7,0	120
8,0	200

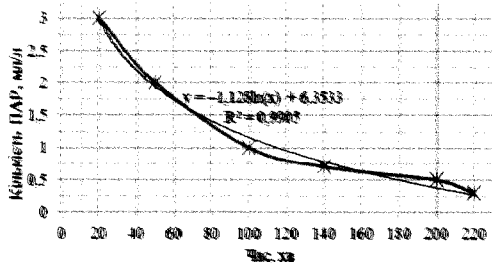


Рис. 4.15. Залежність часу утворення газогідратів від кількості ПАР, що додається в діапазоні від 0,3 до 3 мг/л води

З рис. 4.15 видно, що при концентрації ПАР 3 мг/л швидкість гідратуутворення є максимальною і дорівнює 20 хв. Концентрація ПАР менше цього значення має мен-

ший вплив на швидкість реакції. Так, при додаванні 1 мл/л ПАР гідрат утворюється приблизно за 100 хв, при 2 мл/л – за 45 хв. Причому, збільшення необхідного для утворення газогідрату часу відбувається за логарифмічною залежністю.

На рис. 4.16 зображено результати досліджень при додаванні ПАР від 4 до 9 мг/л води.

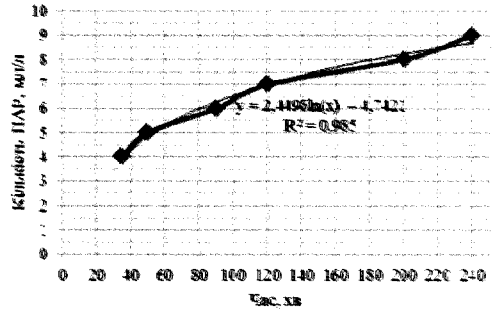


Рис. 4.16. Залежність часу утворення газогідратів від кількості ПАР, що додається, в діапазоні від 4 до 9 мг/л води

З рис. 4.16 видно, що при концентрації ПАР 4 мг/л і більше кінетика процесу сповільнюється, і при концентраціях більше 9 мг/л води утворення газових гідратів не є доцільним у плані промислового застосування даного способу інтенсифікації, оскільки час гідратуутворення складає більше 3 годин. Зв'язок між кількістю ПАР і часом процесу в даному випадку також описується логарифмічною залежністю.

На рис. 4.17 зображена загальна залежність швидкості утворення газових гідратів від кількості ПАР, що додається. Дана залежність описується наступною системою рівнянь:

$$\begin{cases} 0,3 \leq \text{ПАР} \leq 3 \\ y = -1,128 \ln(x) + 6,3533 \\ 4 \leq \text{ПАР} \leq 9 \\ y = 2,4498 \ln(x) - 4,7421 \end{cases}$$

де y – час утворення газогідратів, хв;
 x – кількість ПАР, що додається, мл.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

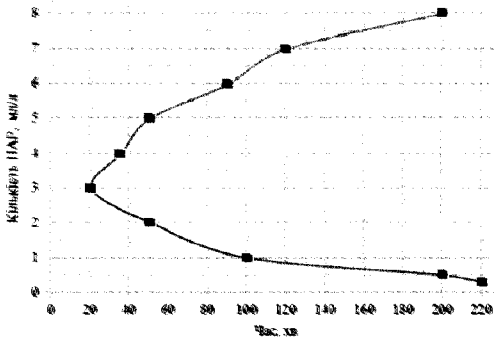


Рис. 4.17. Загальна залежність часу утворення газогідратів при концентрації ПАР, що додається, від 0,1 до 9 мл/л при температурі +7...+10°C і тиску 5 МПа

Піком швидкості утворення газових гідратів є додавання ПАР кількістю 3 мл на 1 л води (0,3% кількості води).

Час утворення газових гідратів при цьому склав 20 хв. Результатом проведених досліджень стало значне зменшення часу гідратоутворення з 7 год (без застосування ПАР) до 20 хв, що в 21 раз швидше початкового результату.

Після досягнення максимуму швидкості гідратоутворення, тобто мінімально витраченої кількості часу, швидкість утворення газових гідратів починає зменшуватися і, відповідно, час утворення збільшуватися за логарифмічною залежністю.

Також у результаті лабораторних досліджень була виявлена наступна залежність: швидкість утворення газогідратів при кількостях ПАР 1 мл і 6 мл практично однакова, схожа ситуація простежується і при кількостях 2 і 5 мл, 7 і 0,8 мл, 8 і 0,5 мл.

Тобто, проаналізувавши отримані результати, очевидним фактом є те, що існує оптимальне значення кількості ПАР, яка додається на певну кількість води, при якій швидкість утворення газового гідрату є максимальною. При додаванні ПАР у кількості, що перевищує оптимальну, швидкість утворення газогідрату починає зменшуватися, і при кількості ПАР більше 8 мл процес утворення стає неможливим, бо надмірна кількість ПАР, розчиненої у воді, очевидно,

перешкоджає утворенню центрів кристалізації газових гідратів і, як наслідок, виконує функцію інгібітора, тобто уповільнює процес гідратоутворення, не даючи утворюватися кристалічним решіткам гідрату.

Таким чином, подальше обґрунтування природи цього процесу є одним з напрямів майбутніх досліджень, оскільки такий режим дозволить створювати готовий продукт безперервно безпосередньо на гирлі дегазаційних свердловин вугільних шахт.

4.5. Науково-експериментальне обґрунтування та оцінка можливості утилізації метану вугільних шахт газогідратним способом

Використовуючи у якості гідратоутворюючого газу метан вугільних шахт можна в єдиному технологічному процесі здійснити його утилізацію з отриманням в якості готового продукту чистого метану. Це дозволить отримати новий корисний продукт, здійснити комплексне освоєння ресурсів вугільного родовища й суттєво знизити шкідливий вплив гірничого підприємства на навколишнє середовище.

Ґрунтуючись на існуючих даних про склад різних досліджуваних газових сумішей, наведених у табл. 4.7, експериментальним шляхом було визначено рівноважні параметри процесу гідратоутворення (рис. 4.18).

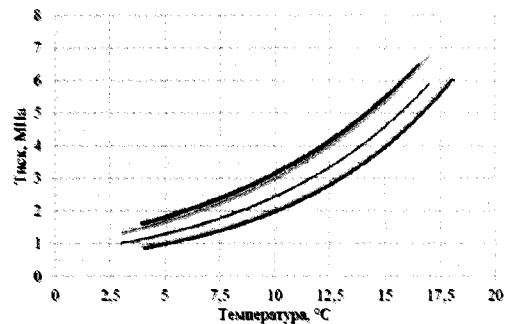


Рис. 4.18. Залежність тиску гідратоутворення від температури для різних газоповітряних сумішей (склад сумішей наведено в табл. 4.6):
— суміш №1; — суміш №2;
— суміш №3; — суміш №4

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Таблиця 4.7. Склад досліджуваних газів (атомні частки)

Номер суміші	CH ₄	C ₂ H ₅	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂
1	0,8641	0,0647	0,0357	0,0099	---	0,0064
2	0,7516	0,0595	0,0333	0,0050	0,0020	0,1430
3	0,9320	0,0425	0,0161	—	0,0053	0,0043
4	0,6740	0,0370	0,0190	0,0060	0,0080	0,2500

Результати даних експериментів є основою для подальших досліджень і будуть використовуватися для встановлення оптимальних параметрів утворення газових гідратів з газових сумішей різного складу для умов дегазаційних свердловин шахтоуправління «Покровське».

Процес гідратування зазвичай відбувається на межі «газ – вода» за умови повного насичення газу вологою, тому для утворення гідратів важливо знати вміст вологості газу і зміну його в різних термодинамічних умовах. Так, вміст вологості природного газу зростає з підвищенням температури, знижується зі збільшенням тиску і зменшується також зі збільшенням їх молекулярної маси і солоності води, що необхідно враховувати при обґрунтуванні параметрів утворення змішаних газових гідратів з різних газів [274].

Для визначення оптимальних термобаричних параметрів утворення газових гідратів з газових сумішей дегазаційних свердловин як зразки були відібрані газові суміші дегазаційних свердловин шахтоуправління «Покровське» (Красноармійськ, Україна).

У результаті проведених досліджень вперше було визначено закономірності зміни термобаричних параметрів утворення газових гідратів з попередньо відібраної газової суміші дегазаційних свердловин. Склад зразків газу наведено у табл. 4.8.

Під час експериментів вдалося встановити наступну залежність: чим більше у суміші концентрація метану, тим більшим має бути тиск у системі (реакторі) для утворення газового гідрату (рис. 4.19).

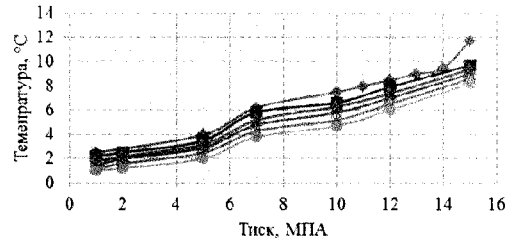


Рис. 4.19. Залежність термобаричних параметрів формування газових гідратів від концентрації CH₄:
 ◆ суміші №1; ■ суміші №2;
 ▲ суміші №3; — суміші №4;
 ▼ суміші №5; ○ суміші №6

Дослідження проводились на лабораторній установці НПО-4, що дозволяє створювати температуру в реакторі від –60 до +30°C і тиск до 250 атм. Принципова схема роботи установки наведена на рис. 4.20.

Тиск подачі води регулюється гідродомкратом 20, а тиск газу – редуктором 3. Вода і газ подаються в реактор одночасно і після їх змішування при заданих термобаричних параметрах утворюється газовий гідрат. Реактор знаходиться в кліматологічній камері, яка підтримує температуру навколишнього середовища.

Процес утворення газових гідратів спостерігається візуальним шляхом через прозоре вікно 8. Також існує можливість відеоспостереження за процесом гідратування за допомогою настільного комп'ютера і відеокамери.

Проведення експерименту відбувається наступним чином: в холодильній камері 23 (рис. 4.20 та 4.21) розміщують спеціальний прилад для формування газових гідратів 24.

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Таблиця 4.8. Склад зразків газової суміші дегазаційних свердловин

Номер суміші	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂
1	0,99	0,0432	0,0356	0,005	0,003	0,0072
2	0,97	0,0634	0,0342	0,004	0,004	0,0460
3	0,86	0,0647	0,0357	0,0099	0,005	0,0064
4	0,75	0,0595	0,0333	0,005	0,007	0,1430
5	0,72	0,0425	0,0161	0,003	0,100	0,0043
6	0,67	0,0370	0,0190	0,006	0,500	0,2500

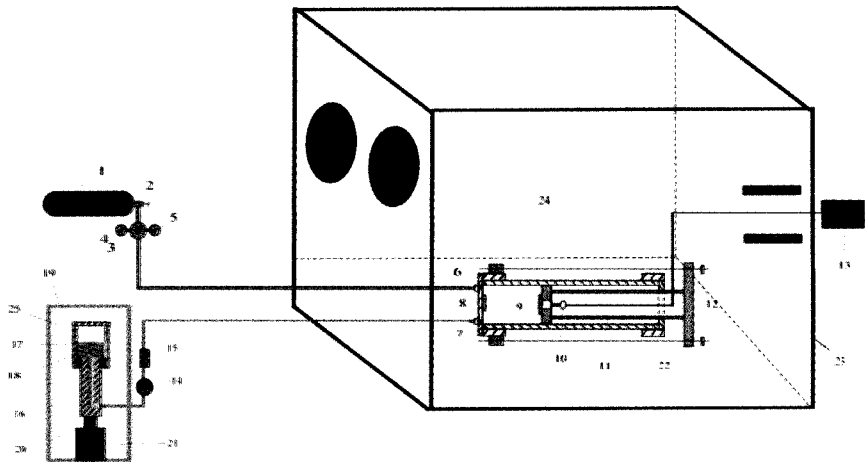


Рис. 4.20. Лабораторна установка НПО-4 для отримання газових гідратів: 1 – балон з метаном; 2 – вентиль балона; 3 – редуктор; 4 – манометр високого тиску; 5 – манометр низького тиску; 6 – штуцер введення метану; 7 – штуцер введення води; 8 – прозоре вікно циліндра; 9 – прозоре вікно штока; 10 – блок світлодіодів; 11 – шток; 12 – стяжні болти з гайками; 13 – акумулятор для живлення; 14 – манометр тиску води; 15 – вентиль регулювання подачі води; 16 – шток агрегата тиску води; 17 – циліндр агрегата тиску води; 18 – вода; 19 – жорстка рама; 20 – шток гідродомкрата; 21 – корпус гідродомкрата; 22 – напрямний фланець; 23 – кліматермокамера; 24 – спеціальний прилад для формування газових гідратів; 25 – агрегат для подачі води під тиском

Корисний об'єм спеціального приладу може змінюватися від 0,05 до 2 л. Виходячи з того, що даний прилад має форму циліндра, то його об'єм обчислюється за відомою формулою:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h,$$

де r – радіус циліндра;

h – висота циліндра, яка може варіюватися шляхом висунення штока поршня для зміни корисного об'єму приладу.

Із зовнішнього боку камери встановлюється агрегат для подачі води під тиском 25 і газовий балон з метаном 1. На початку експерименту шток 11 вставляється у прилад 24 до упору і закріплюється стяжними болтами з гайками. Паралельно у шток агрегату тиску води 16 наливається певна кількість води і він вставляється в циліндр 17 на корпус гідродомкрата 21. Кліматермокамера 23 приводиться в робочий режим зі встановленням температури до потрібного значення і в мережу включається світлодіодна

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

лампа 10. В циліндрі 17 створюється тиск. Відкривається вентиль 15 і паралельно з ним відкривається вентиль балона 2, тобто подача води і газу в робочий об'єм спеціального приладу 24 здійснюються паралельно. Газ і вода одночасно надходять в камеру через штуцер введення води 7 і газу 6, відсуваючи шток 11 до положення, що регулюється стяжними болтами з гайками 12. Вода і газ утворюють водногазову суміш, що заповнює простір штока 11, яка при заданому тиску і температурі утворює газовий гідрат. При цьому досягається максимальний ефект збільшення швидкості утворення газогідрату, оскільки показник активності взаємодії молекул газу з молекулами води досягає свого найвищого значення. Процес утворення газових гідратів спостерігається візуальним шляхом через прозоре вікно 8. Для реєстрації показників процесу будується таблиця, що відображає наступні показання: час початку процесу гідратуотворення, час закінчення експерименту, зміну температури в камері (якщо дана зміна має місце), зміну тиску подачі газу та води у часі. Показання записуються кожні 30 хв. При цьому на комп'ютері реєструються фотознімки процесу, що відбувається у приладі 24.

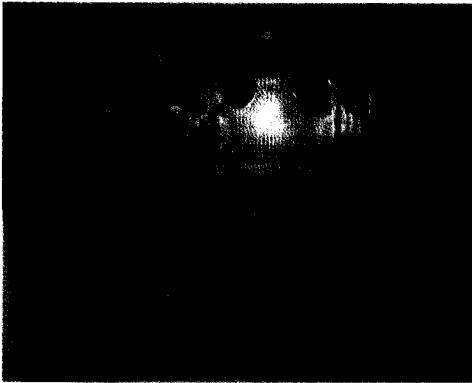


Рис. 4.21. Кліматермокамера КТК-3000

Умови утворення гідратів метану та рівноважні параметри їх існування, що отримані дослідним шляхом в лабораторних умовах в одній із серій експериментів, наведено в табл. 4.9 та на рис. 4.22.

Таблиця 4.9. Рівноважні параметри (P-T) гідрату метану

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

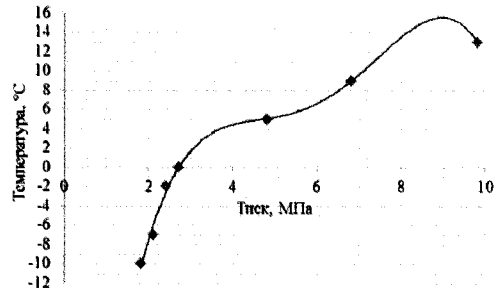


Рис. 4.22. Термобаричні параметри гідратуотворення

На рис. 4.23 наведено серію фотознімків проведення експериментальних досліджень процесу отримання газових гідратів.

4.6. Розробка технологічної схеми отримання газових гідратів з метану дегазаційних свердловин вугільних шахт

Основними проблемами, які необхідно вирішити для виробництва штучних газових гідратів з природного газу дегазаційних свердловин, є наступні:

- ретельний відбір вихідного продукту з максимально можливим вмістом метану, в ідеальному випадку в інтервалі 70 – 80%;
- досягнення стабільної подачі вихідної сировини в реактор;
- отримання газогідрату в формі, що забезпечує його максимальну стабільність при транспортуванні;

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

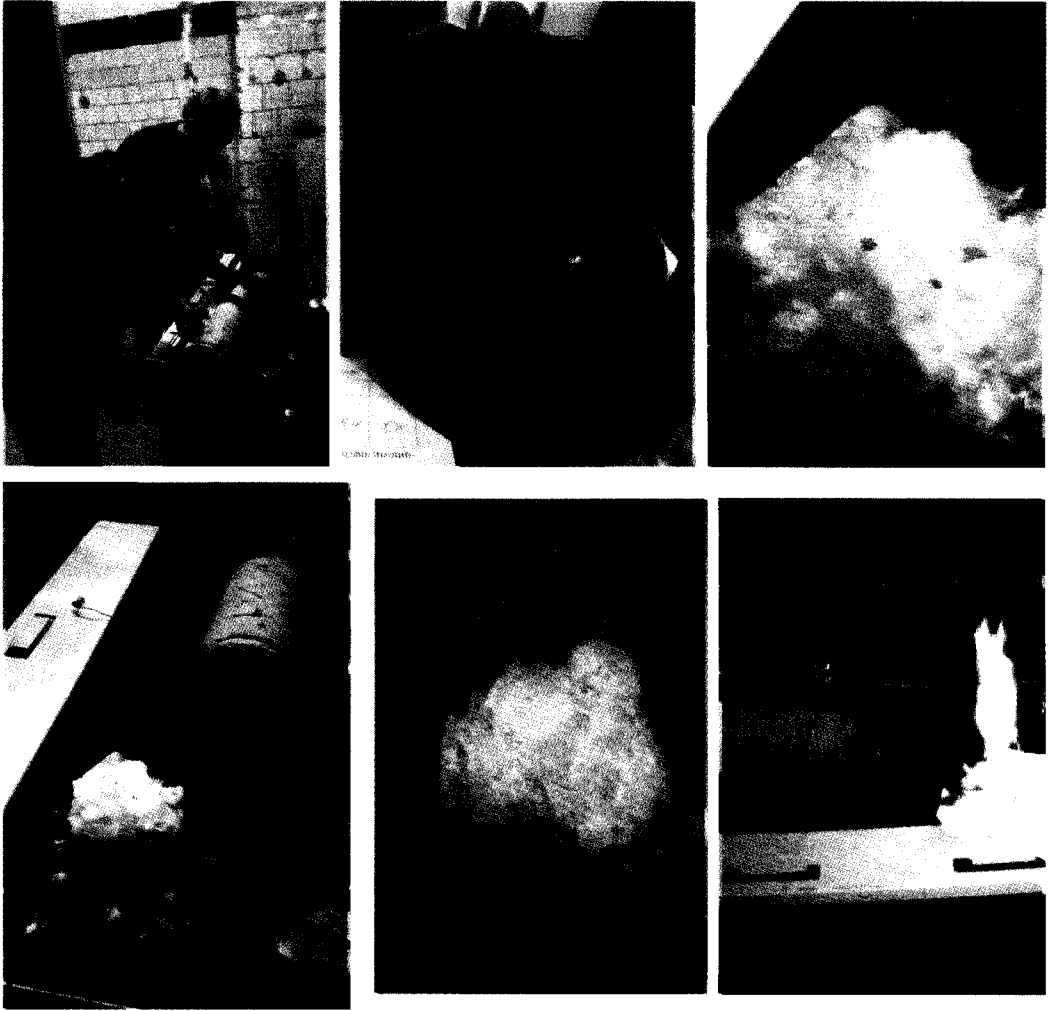


Рис. 4.23. Проведення експериментів. Зображення компонентів лабораторної установки та зразків отриманого газового гідрату

– підвищення щільності гідратів для досягнення максимального питомого отримання газу;

– розробка технології й оптимізація систем дегазації газових гідратів;

– отримання такої собівартості виробництва газогідратів, яка підтвердить доцільність їх отримання;

– вирішення проблем технологічного характеру (створення замкнутого циклу виведення сформованого газогідрату, його

максимальне зневоднення, збереження цілісності сформованих газогідратів).

Враховуючи властивості штучно утворених газогідратів і особливості способу їх формування, виробництво газогідратних структур (в даному випадку у блоках, придатних для транспортування і тривалого зберігання гідратоутворюючого газу в газогідратній формі) має складатися, як мінімум, з таких основних технологічних операцій:

– первинне утворення газогідрату зі значним вмістом води;

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІІ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

– підвищення питомого вмісту газу в складі газогідрату методом сепарації й осушення, шляхом видалення міжкристалічної води і підвищення рівня заповнення кристалічної решітки молекулами газу;

– формування створеного газогідрату відповідної структури;

– примусова консервація створених газогідратів для підвищення їх стабільності.

Для промислового виробництва газових гідратів пропонується укомплектувати установку на автомобілі рефрижераторного типу (рис. 4.24).

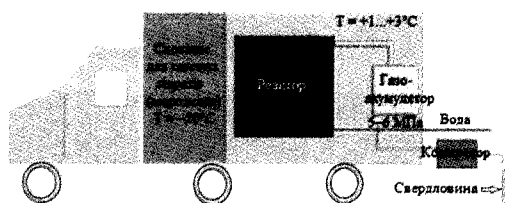


Рис. 4.24. Мобільна установка для одержання газових гідратів

Конструктивно камера розділена на дві секції: у першій секції, в зоні реактора, відбувається формування газового гідрату та підтримується необхідна температура $0...+3^{\circ}\text{C}$. Друга секція камери призначена для зберігання (консервації) газового гідрату при атмосферному тиску і температурі $-20...-25^{\circ}\text{C}$.

На вході до реактора монтується компресор для закачування газової суміші зі свердловини до газоаккумулятора, на вході якого повинен бути досягнутий тиск до 6 МПа (з можливістю його регулювання). Газоаккумулятор має об'єм не менше 200 л і витримує тиск близько 10 МПа. Для цього можна поєднати чотири і більше автомобільних метанових балони.

Насос для подачі води до реактора створює тиск до 10 МПа та має регульовану продуктивність – до двох літрів за хвилину. Форсунки для розпилення води витримують тиск до 10 МПа та розпилюють воду до дрібнодисперсного стану. Для цієї мети використовуються дизельні форсунки.

Реактор являє собою роз'ємну конструкцію, що витримує тиск до 6 МПа. До реактора надходить метан з газоаккумулятора та вода через форсунки. Конструкція реактора виконана у вигляді циклона, в якому газовий потік закручується та змішується з тонкорозпиленою водою, утворюючи водногазову дрібнодисперсну суміш. Витрата води регулюється таким чином, аби не утворювалось надлишку води. Гідрат, що утворюється, збирається у нижній частині реактора і далі за допомогою шнека подається до сховища з температурою, що підтримується в діапазоні $-20...-25^{\circ}\text{C}$.

Надлишок газу, що не прореагував з водою, повертається до компресора для повторного введення в реактор. При цьому реактор розміщується в термокамері, що підтримує температуру $0...+3^{\circ}\text{C}$.

Для прискорення процесу гідратоутворення передбачається використання магнітного поля або ПАР.

4.7. Висновки

На основі детального аналізу світового досвіду вивчення природних газових гідратів встановлено їх термобаричні та хімічні властивості, на базі яких стало можливим виконання експериментальних досліджень. Виявлені умови формування та існування газогідратів дали можливість створити відповідне обладнання для отримання штучних газових гідратів з метою подальшого вивчення їх властивостей.

Виконано дослідження фазових рівноваг та взаємодій фазових сумішей при змінюванні термобаричних умов та молярного вмісту метану і води.

Для встановлення закономірностей процесу гідратоутворення та впливу на нього різних технологічних і режимних параметрів була сконструйована стендова установка, що складається з кліматичної камери «ІЛКА» КТК-3000 (виробництво – Німеччина) та вмонтованого у неї мобільного реактора типу НПО (конструкція НГУ).

Розроблено та сконструйовано декілька удосконалених реакторів зі створення шту-

4. РОЗРОБКА СПОСОБІВ УТИЛІЗАЦІЇ ШАХТНОГО МЕТАНУ НА ОСНОВІ ГАЗОГІДРАТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

чних газових гідратів. Апробовані технології їх створення надали можливість об'єднувати перспективу застосування газогідратних технологій для транспортування вуглеводневих газів.

Проведено теоретичні й експериментальні дослідження дії магнітного поля на кінетику процесу гідратуутворення. Встановлено, що під дією магнітного поля відбувається молекулярна перебудова у системі «газ – вода – газогідрат», у зв'язку з чим посилюється кінетична енергія гідратуутворення. Доведено, що при дії магнітного поля виникають аквакомплекси, які стають «каркасом» для молекули метану.

Розроблена методологія інтенсифікації процесу гідратуутворення, що основана на використанні магнітних полів. Оскільки у магнітному полі відбувається руйнування молекули води на кисень і водень, то вільні водневі іони більш інтенсивно зв'язують молекули газу, тим самим прискорюючи процес початку зародження газогідратів.

Наведено експериментальні дослідження, результатом яких стало одержання газових гідратів зі зразків газових сумішей, відібраних з дегазаційних свердловин шахтоуправління «Покровське». Експерименти проводились за чотирма напрямками, у яких параметри тиску та температури приймалися однаковими ($P - \text{const} = 2 \text{ МПа}$; T від $+0,5$ до $+4^\circ\text{C}$), а змінювався тільки спосіб змішування води та газу в реакторі. Так у першому випадку при вільному змішуванні води та газу перші газогідрати утворювались при температурі $+0,5^\circ\text{C}$ через 6,1 год.

При інтенсивному змішуванні водногазової суміші перші зразки були одержані при температурі $+0,5^\circ\text{C}$ через 4 год. При одночасному застосуванні магнітного поля й інтенсивного перемішування газу та води гідрати сформувалися при температурі $+0,5^\circ\text{C}$ вже через 2 год. Даний факт доводить те, що магнітне поле й інтенсивне перемішування водногазової суміші є каталізатором процесу гідратуутворення та збільшують швидкість росту газових гідратів. У четвертому варіанті доведена ефективність спінування водногазової суміші в магнітному полі з додаванням ПАР для інтенсифікації кінетики гідратуутворення. Результатом досліджень стало суттєве зменшення часу утворення газових гідратів до 20 хв, що у 21 раз швидше початкового результату.

У результаті численних досліджень розроблена методологія і технологічна схема одержання газових гідратів безпосередньо на шахтних полях шахтоуправління «Покровське». Конструкція установки складається з мобільної установки, що може швидко пересуватися між свердловинами і містить реактор для формування газових гідратів, компресор для подачі газу в газоаккумулятор, а потім у реактор під необхідним тиском, і насос для подачі води в реактор через форсунки. Одержаний готовий продукт зберігається у спеціальному сховищі при температурі до -20°C . Установка призначена не тільки для отримання газових гідратів на місці, а й для їх транспортування до споживача.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

5.1. Кінетика електродного потенціалу сталі трубопроводу

Процеси постачання природного газу супроводжуються значними його втратами (у 2001 році – 1,93 млрд м³). У зв'язку з цим комплексна проблема мінімізації втрат і підвищення ефективності використання енергоносіїв є вельми актуальною і її розв'язання дозволить зекономити значні кошти, які можна буде спрямувати на забезпечення безперебійності і надійності постачання газу споживачу, підтримку належного функціонування газотранспортної системи в цілому.

Статистичні дослідження причин відмов та аварій на нафтогазопроводах показали, що основними з них є стрес-корозійні ушкодження, втомне та корозійно-втомне руйнування. Вивчено електрохімічну поведінку однієї з найпоширеніших трубопровідних сталей 17Г1СУ в запропонованих модельних середовищах (МС), які імітують основні типи ґрунтових електролітів. Одержані результати дали змогу визначити основні компоненти, які впливають на характер та швидкість перебігу корозійних процесів. Необхідно вивчити кінетику електродного потенціалу (ЕП) сталі трубопроводу, а також вплив на неї фізичних та хімічних чинників – рівня механічних напружень та рН середовища. Урахування таких впливів дасть змогу побудови багатопараметричної моделі і, без сумніву, покращить прогнозування ресурсу та залишкового ресурсу безпечної експлуатації трубопроводів.

Електродний потенціал є надзвичайно важливою характеристикою матеріалу, оскільки його величина впливає на характер та швидкість проходження катодних і анодних процесів, а також термодинамічну можливість чи неможливість їх протікання в даних умовах. Дослідження кінетики ЕП в умовах, близьких до експлуатаційних, мають велике практичне значення тому, що без них неможлива правильна хімічна інтерпретація корозійних процесів. Залежність основних фізико-механічних властивостей від хімічного складу середовища для МС1 – МС6 наведено в табл. 5.1 і 5.2.

Таблиця 5.1. Фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводу у хлоридних модельних середовищах

Характеристики матеріалу	Середовище			
	повітря	МС1	МС2	МС3
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-5}$, МПа	2,040	2,035	2,033	2,0347
Межа текучості, МПа	315	310	310	310
Межа міцності, МПа	515	510	510	510

Як у хлоридних, так і у хлоридно-сульфатних МС спостерігається стала тенденція до незначного зниження механічних характеристик.

Імовірно воно пов'язане зі зменшенням поверхневої енергії внаслідок ефекту Ребіндера та полегшення утворення одиниці поверхні при деформації. Незначні відмінності в отриманих параметрах пояснюються різною поверхневою і хімічною активністю МС, відмінностями в кінетиці адсорбційно-десорбційних процесів тощо.

Таблиця 5.2. Фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводу у хлоридно-сульфатних модельних середовищах

Характеристики матеріалу	Середовище			
	повітря	МС4	МС5	МС6
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-5}$, МПа	2,040	2,038	2,032	2,036
Межа текучості, МПа	315	308	308	308
Межа міцності, МПа	515	509	509	509

Для оцінки характеру та швидкості перебігу корозійних процесів, впливу на неї хімічного складу середовища та рівня механічних напружень вивчено кінетику ЕП у МС

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

при вибраних рівнях номінальних напружень (рис. 5.2 – 5.4, 5.6 – 5.8), а також без прикладення навантаження (рис. 5.1, 5.5).

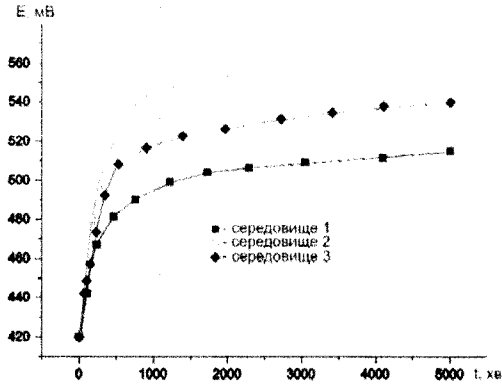


Рис. 5.1. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у хлоридних середовищах за відсутності прикладених механічних напружень

У хлоридних середовищах спостерігаємо монотонне, затухаюче з часом, зростання потенціалу. Цікаво відмітити, що швидкість розблагородження та стабілізаційний потенціал нелінійно пов'язані з концентрацією корозійно-активних речовин.

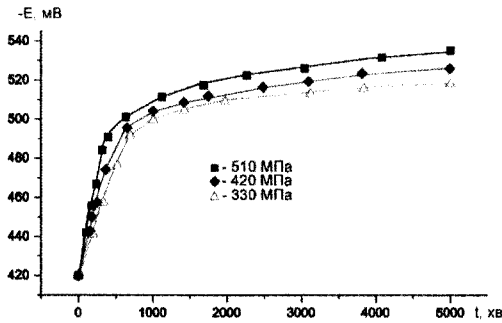


Рис. 5.2. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС1

Так, для МС2 концентрація хлорид-іонів у якому в 2 рази менша за таку у МС3, спостерігаємо значно триваліше інтенсивне розблагородження, і потенціал стабілізації нижчий на 20 мВ. Така кінетика пов'язана із адсорбційно-десорбційними процесами на поверхні металу.

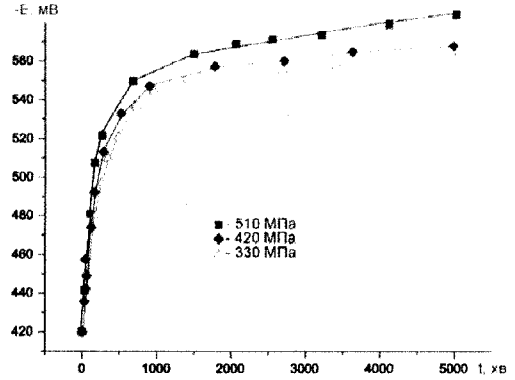


Рис. 5.3. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС2

Зі збільшенням концентрації хлорид-іонів спочатку пасивація поверхні ускладнюється внаслідок постійного руйнування захисного шару вказаними йонами.

Із подальшим збільшенням концентрації швидкість корозійних процесів ще більше зростає, збільшуючи тим самим пошкодженість поверхні, що призводить, внаслідок дії стеричних факторів, до полегшення процесу адсорбції й ускладнення процесу десорбції.

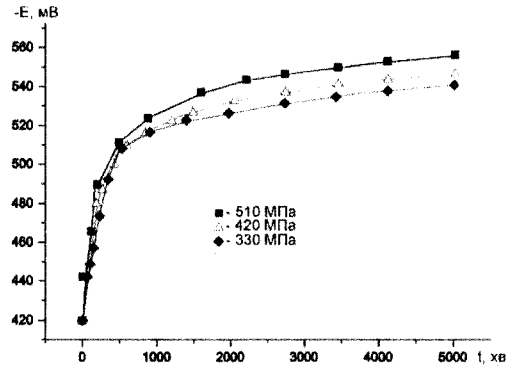


Рис. 5.4. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС3

Поверхня насичується адсорбованими йонами і виникає динамічна рівновага, яка й відповідає стабілізації електродного потенціалу. Незначне подальше розблагородження викликане утворенням нових корозійних уражень, свіжоутворена поверхня яких має потенціал нижчий за частково па-

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

сивовану основну поверхню зразка. Оскільки електродний потенціал є інтегральною характеристикою, то його загальний приріст незначний, через те що частка свіжоутвореної поверхні в загальній площі невелика.

Вивчення дії механічного чинника проводили шляхом відстеження кінетики ЕП сталі трубопроводу у МС. У всіх трьох хлоридних МС (рис. 5.2 – 5.4) спостерігається активізація корозійних процесів, яка виражається в зменшенні потенціалу пасивації на 5 – 20 мВ.

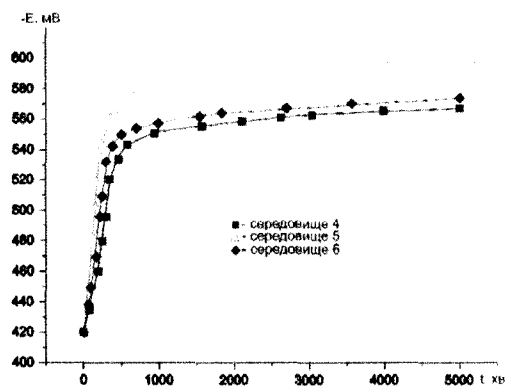


Рис. 5.5. Кінетика ЕП трубопроводної сталі у хлоридно-сульфатних середовищах за відсутності прикладених механічних напружень

Щодо кінетичних особливостей, то у МС1 та МС3 зі збільшенням рівня механічних напружень спостерігається незначне монотонне зменшення ЕП (на 5 – 10 мВ). Щоправда, зі збільшенням концентрації хлорид-іонів спостерігається зменшення потенціалу стабілізації, а отже, й інтенсифікація корозійних процесів. Що стосується МС2, то тут фіксуємо дещо іншу кінетику (рис. 5.3). При рівнях номінальних напружень 330 та 420 МПа вона, за винятком абсолютного значення ЕП, практично не відрізняється від такої для МС1 та МС3.

Однак при рівні напружень 510 МПа швидкість розблагородження відчутно зростає, а кут нахилу завершальної ділянки кривої ЕП свідчить, що корозійні процеси під дією механічного чинника значно інтенсифікувалися і можемо спостерігати зростаючу кінетику завершальної стадії.

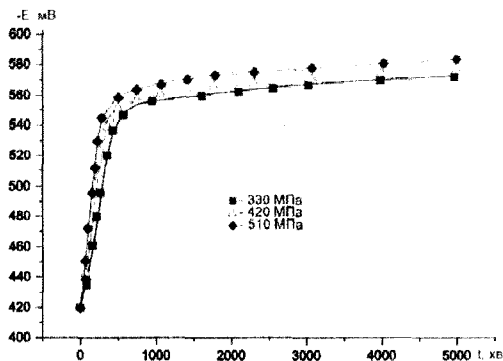


Рис. 5.6. Кінетика ЕП трубопроводної сталі у МС4

Така електрохімічна поведінка сталі трубопроводу свідчить про те, що сумарна площа новоутвореної, у місцях корозійних уражень, поверхні є досить значною, а практично лінійне спадання потенціалу вказує на постійний ріст старих та утворення нових корозійних уражень.

Можемо констатувати, що у області екстремальних (аварійних) навантажень існує значний ризик втрати несучої здатності трубопроводу внаслідок стрімкого розвитку корозійних уражень.

Кінетика електродного потенціалу у хлоридно-сульфатних середовищах (МС4 – МС6) в загальному подібна до такої у хлоридних (рис. 5.2 – 5.4). Основні відмінності пов'язані з абсолютною величиною потенціалу стабілізації, який для МС5 наближається до 600 мВ.

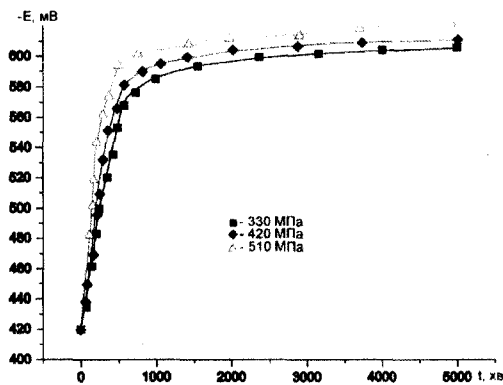


Рис. 5.7. Кінетика ЕП трубопроводної сталі у МС5

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Це свідчить про значну інтенсивність перебігу корозійних процесів та відчутно більшу усереднену корозійну активність порівняно з МС4 та МС1. Така кінетика пояснюється схожими причинами, як і у випадку хлоридних електролітів. Розвиток корозійних уражень спочатку активізує адсорбцію йонів на поверхні металу, а пізніше, з їх поглибленням, ускладнює десорбцію, викликаючи поступову пасивацію поверхні та перехід процесів адсорбції-десорбції у рівноважний стан.

Результати корозійних випробовувань у хлоридно-сульфатних середовищах показали монотонне спадання абсолютного значення електродного потенціалу внаслідок впливу механічного чинника у всіх МС. У МС5 при рівні напружень 510 МПа зафіксовано деяку інтенсифікацію розблагородження на завершальній ділянці кривої, що найімовірніше пояснюється пришвидшенням утворення нових корозійних уражень та розвитком старих внаслідок збільшення швидкості розчинення металу через зменшення, під дією прикладених напружень, роботи виходу електрона, що у свою чергу спричиняє полегшення переходу йонів заліза у розчин.

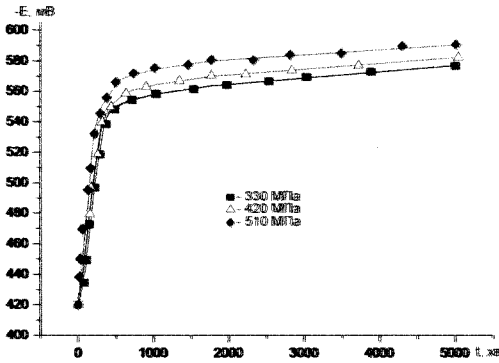


Рис. 5.8. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС6

Для узагальнення отриманих даних з кінетики ЕП матеріалу трубопроводу та кращого унаочнення і порівняння дії хімічного складу середовища та механічного чинника на перебіг корозійних процесів і електрохі-

мічну поведінку трубопровідної сталі скористаємося залежністю потенціалу стабілізації від рівня прикладених механічних напружень та хімічного складу середовища (рис. 5.9).

Посилення дії механічного чинника зі збільшенням рівня прикладених номінальних напружень відзначаємо у всіх МС. Можна виділити МС2 та МС5 як середовища, де механічний чинник стимулює найсильніше розблагородження й інтенсифікацію корозійних процесів. Окремо слід виділити МС4 та МС5, в яких вже при рівні напружень 330 МПа спостерігається помітне зменшення ЕП. Таку електрохімічну поведінку і пов'язані з нею експлуатаційні ризики слід обов'язково враховувати при розрахунку ресурсу роботи нафтогазопроводів та залишкового ресурсу їх безпечної експлуатації.

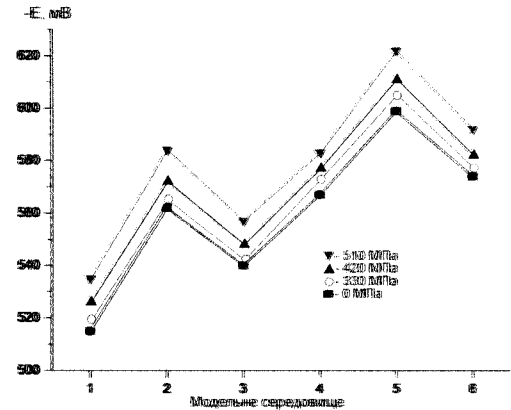


Рис. 5.9. Залежність потенціалу стабілізації від рівня механічних напружень та хімічного складу середовища

У подальшому необхідно дослідити взаємозв'язок між кінетикою корозійної повзучості, електродного потенціалу та швидкістю корозії, що дасть змогу полікритеріального прогнозування перебігу корозійних та стрес-корозійних процесів на трубопроводах.

На наступному етапі проводилося вивчення кінетики ЕП у підкислених хлоридних та хлоридно-сульфатних МС з метою

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

вивчення впливу рН ґрунтового електроліту на перебіг корозійних процесів.

Дослідження показали (рис. 5.10), що збільшення концентрації кислоти (зменшення рН середовища) призводить до активного спадання ЕП (розблагородження), причому тенденція є наростаючою, тобто при переході від МС8 до МС9 зменшення ЕП більше, ніж при переході від МС7 до МС8. Таку еволюцію ЕП можна пояснити зміною превалюючого механізму перебігу процесу корозії. При зменшенні рН превалювати починає механізм водневої деполаризації, а йони H_3O^+ значно рухливіші ніж молекули розчиненого у воді кисню, який виступає акцентором електронів під час кисневої деполаризації.

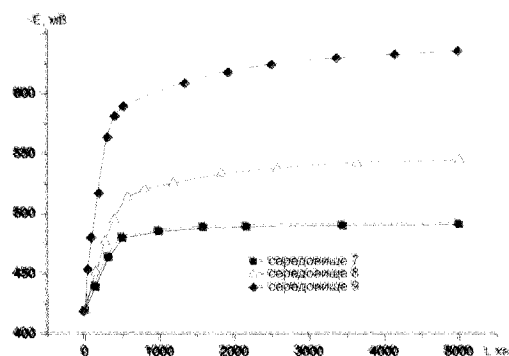


Рис. 5.10. Кінетика ЕП трубовідної сталі у підкислених хлоридних середовищах за відсутності прикладених механічних напружень

Дана особливість пояснюється тим, що, на відміну від молекул кисню, йони H_3O^+ пересуваються в розчині не шляхом звичайного фізичного переміщення, а через міграцію йонів H^+ між молекулами води з розривом старих і утворенням нових водневих зв'язків. Такий своєрідний спосіб переміщення, схожий на ланцюгову реакцію, дає змогу йонам H^+ надзвичайно швидко пересуватися у розчині і, досягаючи негативно заряджених ділянок поверхні металу, брати участь у деполаризаційному процесі за схемою: $2H^+ + 2e = H_2^0$.

Йони заліза, котрі втратили електрони,

переходять у розчин, викликаючи руйнування кристалічної решітки та повільне розчинення сталі трубопроводу. Такий процес немиттєво призводить до погіршення несучої здатності елементів трубопроводу та збільшення експлуатаційних ризиків.

На другому етапі проводилось вивчення зміни механічних властивостей у МС (табл. 5.3) та дії рівня механічних напружень на кінетику ЕП (рис. 5.11 – 5.13).

Таблиця 5.3. Фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводу у підкислених хлоридних модельних середовищах

Характеристики матеріалу	Середовище			
	повітря	МС7	МС8	МС9
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-5}$, МПа	2,040	2,041	2,042	2,039
Межа текучості, МПа	315	313	313	313
Межа міцності, МПа	515	514	514	513

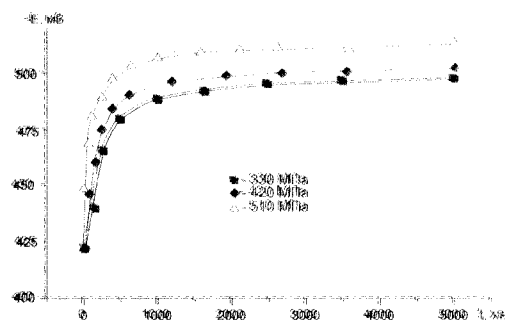


Рис. 5.11. Кінетика ЕП трубовідної сталі у МС7

У всіх трьох підкислених хлоридних середовищах (МС7 – МС9) спостерігаємо монотонне спадання ЕП. Збільшення рівня номінальних напружень дещо інтенсифікує процес розблагородження, причому, залежно від хімічного складу середовища та рівня номінальних напружень, зміна ЕП сягає 10 – 25 мВ.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

У МС8 та МС9 активізація перебігу корозійних процесів механічним чинником практично ідентична по величині спадання ЕП відносно збільшення рівня механічних напружень.

Оскільки основним деполаризатором виступають молекули кисню, розмір яких значно більший від йонів H_3O^+ , а рухливість значно менша, то значну роль починає відігравати кінетика адсорбційно-десорбційних процесів.

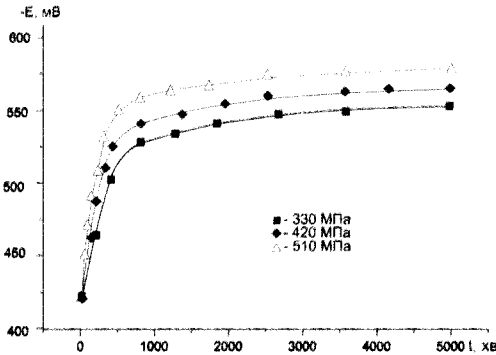


Рис. 5.12. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС8

Саме збільшення величини напружень до рівня екстремальних, яке супроводжується досить активною пластичною текучістю сталі трубопроводу, викликає активацію десорбційних процесів, внаслідок дії деформаційного чинника, а також загальну активацію поверхні через активне утворення ділянок нової («свіжоутвореної») поверхні зі значно негативнішим ЕП.

Натомість у МС7 (рис. 5.11) відзначаємо відчутно сильніше розблагородження при зміні рівня номінальних напружень від 420 до 510 МПа, ніж при зміні від 330 до 420 МПа. Така кінетика може бути пояснена найвищим рівнем рН даного МС (найменшою концентрацією кислоти), що зумовлює конкурентний перебіг корозійних процесів за механізмами водневої та кисневої деполаризації, із переважанням останнього. У свою чергу, в МС9 при рівні номінальних напружень 510 МПа спостерігаємо зони стрибкоподібної зміни ЕП (рис. 5.13),

пов'язані з корозійним розтріскуванням і одночасною появою відносно великих за площею «свіжоутворених» поверхнь.

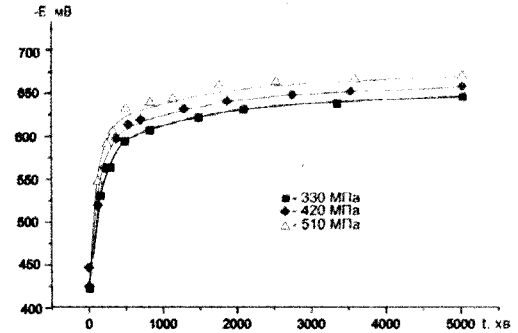


Рис. 5.13. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС9

Завершальною частиною досліджень було вивчення кінетики ЕП у підкислених хлоридно-сульфатних електролітах без прикладення механічних напружень (рис. 5.14) та при характерному навантаженні (рис. 5.15 – 5.17). Тут була можливість спостерігати синергічну дію трьох чинників: кумулятивний ефект корозійного впливу суміші сульфат- та хлорид-йонів підсилювався впливом кислотного чинника. Вивчено також зміну деяких фізико-механічних характеристик сталі трубопроводу у МС10 – МС12 (табл. 5.4).

Таблиця 5.4. Фізико-механічні характеристики матеріалу трубопроводу у підкислених хлоридно-сульфатних модельних середовищах

Характеристики матеріалу	Середовище			
	повітря	МС10	МС11	МС12
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-5}$, МПа	2,040	2,038	2,037	2,035
Межа текучості, МПа	315	314	314	314
Межа міцності, МПа	515	512	512	513

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Як і у випадку нейтральних електролітів, спостерігається незначний вплив середовища на фізико-механічні характеристики, пов'язаний головним чином із ефектом Ребіндера та полегшенням внаслідок цього процесів текучості та повзучості сталі трубопроводу.

Результати досліджень показали цікаву картину – кінетика ЕП у МС4 та МС6 практично ідентична, із незначно більшим розблагородженням у МС4 внаслідок слабшої негативної дії стеричних чинників та спрощенню адсорбції відповідних йонів на поверхні металу з причини меншої їх концентрації.

У випадку МС5 спостерігається еволюція ЕП із значно інтенсивнішою кінетикою розблагородження. Така поведінка сталі трубопроводу може бути викликана лише аномальною синергічною дією корозійно активних складових електроліту. Саме у такому визначеному співвідношенні вони значно активізують перебіг корозійних процесів. Очевидно, однією з причин є ускладнення пасивації поверхні внаслідок руйнування нерозчинної плівки з продуктів корозії йонами СГ.

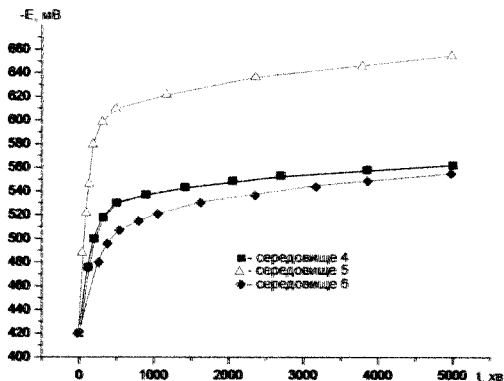


Рис. 5.14. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у підкислених хлоридно-сульфатних середовищах за відсутності прикладених механічних напружень

Інша причина – високий ступінь локалізації корозійних процесів та, як наслідок, утворення багатьох мікрогальванічних елементів «стара поверхня – свіжоутворена

поверхня» через вишкнення та розвиток у місцях локалізації багатьох нових центрів корозії.

Також небезпечною є загальна кінетика ЕП, котра навіть у завершальній стадії є відчутно зростаючою, ще раз підтверджуючи, таким чином, значне ускладнення пасивації сталі трубопроводу у даному МС. Можна констатувати, що виявлено небезпечне співвідношення компонентів ґрунтового електроліту, яке у реальних умовах експлуатації може спричинити, внаслідок локалізації корозійних процесів, до утворення наскрізних уражень, розгерметизації і навіть руйнування несучих елементів трубопроводу та створення аварійних ситуацій із витоком транспортованого продукту та значною шкодою для навколишнього природного середовища.

У МС10 (рис. 5.15) спостерігаються також ділянки стрибкоподібної зміни ЕП при високих рівнях напружень, пов'язані з прискореним розвитком корозійних мікротріщин та швидкоплинними процесами корозійної повзучості.

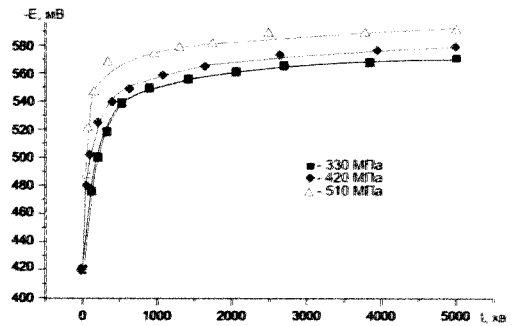


Рис. 5.15. Кінетика ЕП трубопровідної сталі у МС10

Такі експлуатаційні ризики потрібно прогнозувати ще на стадії проектування, проводячи комплексний аналіз типів ґрунтів вздовж траси майбутнього трубопроводу, а також розробляти комплекс заходів з недопущення аварійних ситуацій та зниження експлуатаційних ризиків до допустимих. Для існуючих трубопровідних систем необхідно провести моніторинг наявного стану всіх елементів,

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

дослідити їх ступінь деградації, серйозність та важкість наявних дефектів та ушкоджень з метою коректної оцінки їх залишкового ресурсу безпечної експлуатації.

Корозійні випробовування у підкислених хлоридно-сульфатних електролітах показали прогнозований вплив механічного чинника на кінетику ЕП у всіх МС. Збільшення рівня номінальних напружень викликає незначне прискорення процесу розблагородження та зменшення кінцевого значення ЕП.

У МС11 (рис. 5.16) можна відзначити практично ідентичну кінетику для всіх рівнів номінальних напружень. При переході до зони середніх та високих напружень теж спостерігаємо області нерівномірної зміни ЕП, яка головним чином пов'язана із значною локалізацією корозійних процесів та розвитком корозійних мікротріщин. Більш плавна кінетика зміни ЕП пов'язана зі зменшенням концентрації кислоти та, відповідно, імовірності виникнення водневої крихкості.

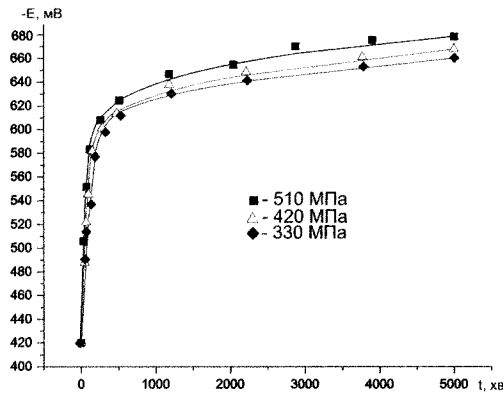


Рис. 5.16. Кінетика ЕП трубовідної сталі у МС11

У МС12 (рис. 5.17) спостерігається монотонна зміна ЕП при всіх рівнях номінальних напружень, із інтенсифікацією процесів розблагородження прямопропорційно до їх зростання. Вплив механічного чинника тут піддається нескладній оцінці та прогнозуванню.

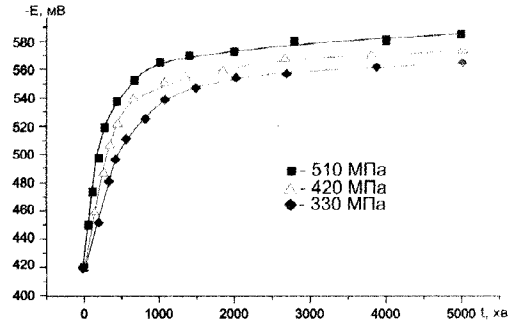


Рис. 5.17. Кінетика ЕП трубовідної сталі у МС12

Аналізуючи її можна зазначити, що найнебезпечнішими з електрохімічної точки зору є МС9 та МС11, причому якщо висока корозійна активність МС9 була передбачуваною через низьке значення рН та, відповідно, доволі значну концентрацію кислоти, то у МС11 зафіксовано аномальну корозійну активність внаслідок кумулятивної синергічної дії корозійно активних компонентів.

Така аномальна поведінка потребує подальших експериментальних досліджень з метою визначення найнебезпечніших співвідношень компонентів ґрунтового електроліту та розробки методики прогнозування ризиків відмов чи розгерметизації трубопроводів внаслідок корозійних уражень.

Для узагальнення отриманих результатів та порівняння корозійної активності всіх досліджуваних середовищ, а також впливу на неї механічного чинника побудовано об'єднану діаграму (рис. 5.18).

Також необхідно відзначити тенденцію зростання ролі номінальних напружень в активізації корозійних процесів при їх збільшенні до критичних практично у всіх МС, особливо в МС8. Такий вплив необхідно враховувати при розрахунку експлуатаційних ризиків та особливо при моделюванні аварійних ситуацій і прогнозуванні їх наслідків для довкілля.

З метою ранжирування ґрунтових електролітів за рівнем електрохімічної агресивності та впливом на неї механічних напружень запропоновано використовувати об'єднані діаграми залежності електродно-

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

го потенціалу стабілізації від складу електродного потенціалу при різних рівнях номінальних напружень (рис. 5.19). З діаграм видно, що в електрохімічному плані найнебезпечнішими є МС6, МС5, МС9, та МС11, а в області високих напружень також МС10.

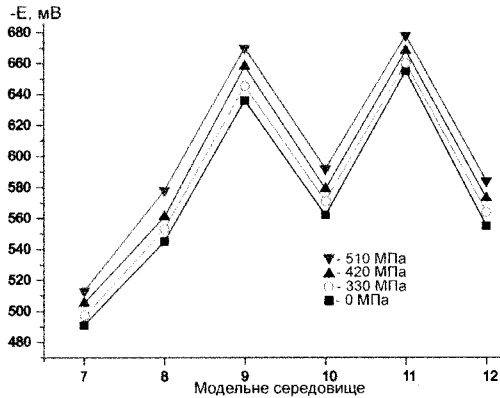


Рис. 5.18. Залежність потенціалу стабілізації від рівня механічних напружень та хімічного складу середовища

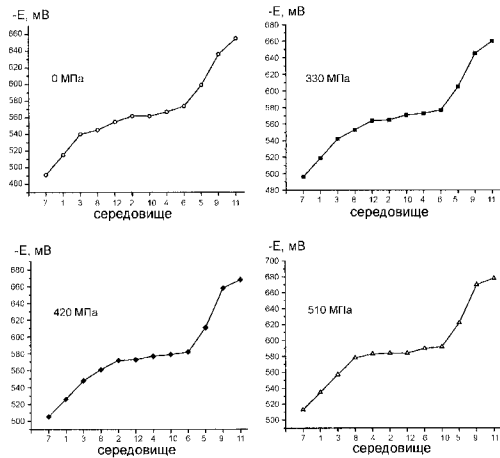


Рис. 5.19. Залежність електродного потенціалу стабілізації від складу електродного потенціалу та рівня номінальних напружень

Враховуючи, що вимірювання електродного потенціалу досить просто проводити у польових умовах, такі діаграми можна використовувати для оцінки та прогнозування рівня корозійної деградації як на діючих

трубопроводах, так і на стадії проектування при оптимізації вибору майбутньої траси.

5.2. Вплив часу експозиції у газогідратному середовищі на характер перебігу корозійних процесів

Вигляд корозійних уражень свідчить про значний вплив часу експозиції та механічного чинника на перебіг корозійних процесів (рис. 5.20). У зоні стиску спостерігається переважно рівномірна корозія. Локальною корозією уражена незначна частина площі зразка (табл. 5.5), більшість пітів та уражень неглибокі (рис. 5.20, а).

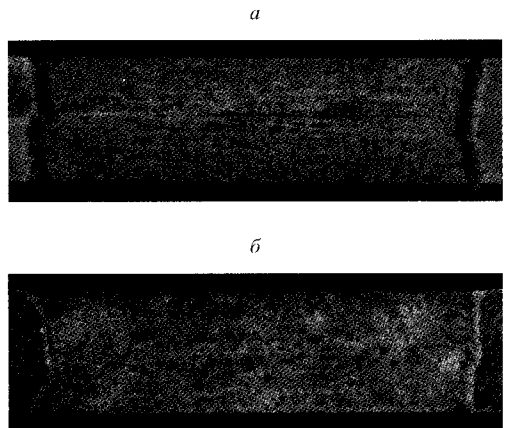


Рис. 5.20. Корозійні ураження у зоні стиску (а) та розтягу (б)

Основні пошкодження припадають на центральну частину, причому домінують не округлі піти, а короткі ураження уздовж осі зразка. Частка глибоких уражень складає трохи більше 12%, а їх площа не перевищує 2,3% від загальної. Зі збільшенням часу експозиції локалізація корозійних процесів зростає.

Натомість у зоні розтягу (рис. 5.20, б) спостерігаємо яскраво виражену локальну корозію з численними глибокими (0,4–0,5 мм) пітами, частка яких у загальній кількості становить близько 40%. Вони розташовані практично по всій поверхні і займають майже 10% її площі.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Таблиця 5.5 – Характеристики корозійного руйнування матеріалу підземних трубопроводів при часі експозиції 7 діб (14 діб)

Напружено-деформований стан	Загальна кількість уражень	Кількість глибоких уражень	Відсоток площі зразка, ураженої локальною корозією, %
Стиск	98 (120)	12 (13)	2,3 (2,5)
Розтяг	168 (200)	64 (80)	9,7 (12,13)

Форма уражень округла або близька до такої. Швидкість корозії в уражених місцях у 53,4 разів більша за середню для даного зразка. Збільшення часу експозиції в цій зоні інтенсифікує корозійну деградацію поверхні трубопроводу, особливо у порівнянні з зоною стиску.

Така значна різниця зумовлена тим, що розчинні продукти корозії не пасивують матеріал трубопроводу, а отже, і не сприяють процесу затягування пітв. При цьому їх поглиблення додатково прискорюється дією концентраційних мікрогальванічних елементів «середовище на дні піта – зовнішнє середовище». Тривимірну модель верхньої та нижньої поверхонь прокородованого зразка показано на рис. 5.21.

Окремої уваги заслуговує інший прояв локальної корозії – корозія на межі поділу фаз «занурений метал – незанурений метал». Як показали дослідження, взаємодія компонентів даної системи помітно активує корозійні процеси, і, незалежно від знаку деформації, призводить до утворення глибоких уражень. Оскільки при пошкодженні зовнішньої ізоляції підземного трубопроводу одразу утворюється згадана вище межа поділу фаз, така ситуація є найближчою до експлуатаційної, а даний вид корозії – надзвичайно небезпечним, і найчастіше закінчується наскрізним ураженням та, відповідно, розгерметизацією трубопроводу.

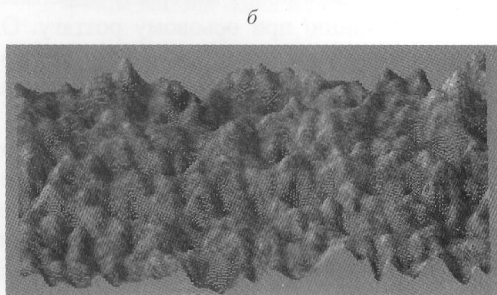
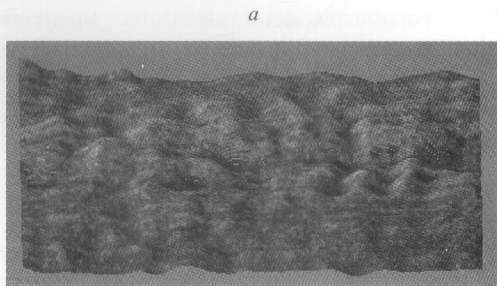


Рис. 5.21. Модель поверхні прокородованого зразка у зоні стиску (а) та розтягу (б)

5.3. Прогнозування деформаційної поведінки елемента трубопроводу за даними повторно-статичних випробувань зразків-моделей

Вичерпання несучої здатності елемента або конструкції трубопроводу в цілому може відбутися при досягненні таких основних граничних станів [275, 276]:

- порушення цілісності конструкції або її елемента за міцністю;
- місцева або загальна втрата стійкості;
- досягнення елементом граничних деформацій або прогинів;
- вичерпання елементом втомної або тривалої міцності;
- руйнування в результаті поширення тріщини тощо.

Умови неруйнування конструкції при досягненні елементом граничних деформацій або прогинів наступні: $\epsilon_i \leq \epsilon_{gp}$, $\delta_i \leq \delta_{gp}$, де ϵ_i та δ_i відповідно відносна деформація та переміщення елемента в напрямку, який розглядається; ϵ_{gp} та δ_{gp} – граничні значення

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

цих параметрів, які визначаються працездатністю елемента.

Коректність розрахунку ε_i та δ_i зумовлюється розрахунковими схемами, а правильність встановлення ε_{sp} та δ_{sp} залежить від надійності даних, отриманих при механічних випробуваннях.

Найзручніше, з точки зору постановки експерименту, досліджувати і визначати характеристики опору матеріалу деформації та руйнуванню при осьовому розтягу. Однак, в експлуатаційних умовах, стінка трубопроводу працює при складному неоднорідному напруженому стані. У зв'язку з цим набагато прийнятнішими виглядають випробування на статичний чотириточковий згин циліндричних зразків-моделей, коли внаслідок сталості згинального моменту між точками прикладання навантаження створюються умови, при яких отримувани результати випробувань правильно характеризують матеріал і не залежать від можливих неоднорідностей зразка, зокрема структурних, що спостерігається при триточковому згині [277].

Діаграми згину, представлені на рис. 5.22, побудовано за результатами випробувань на повітрі при температурі 293 К шліфованих зразків-моделей $\left(\frac{l_p}{d} = 10\right)$ зі сталі 20 після термообробки, яка забезпечила хаотичну кристалографічну орієнтацію зерен та їх подрібнення.

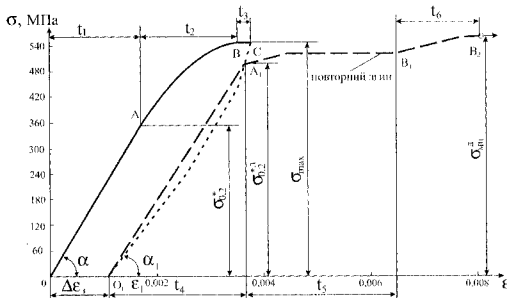


Рис. 5.22. Діаграми згину зразків-моделей

Використовували безпосереднє ступінчасте навантаження (розвантаження) зразка-моделі, яке відповідає абсолютній податливості машини, коли зі зменшенням опірності зразка навантаження, що передається на нього, не зменшується. При збільшенні чи зменшенні навантаження на один ступінь номінальні напруження змінювалися на величину $\Delta\sigma = 20$ МПа за час $t_{n(p)} = 1$ с.

Час витримки на кожному ступені $t_e = 19$ с, а сумарний час $\Delta t = t_{n(p)} + t_e = 20$ с.

Діаграми згину побудовані за точками, що відповідають значенням ε після витримки при заданих σ . При першому згині зразків-моделей відстежували такі характерні ділянки: OA – пружної деформації, AB – деформаційного зміцнення, BC – повзучості. Відповідно, для досягнення ступінчастим навантаженням напруження $\sigma_{0,2}^*$ витрачено час $t_1 = 18 \cdot \Delta t = 360$ с, а час проходження деформаційного зміцнення $t_2 = 9 \cdot \Delta t = 180$ с. Час t_3 , протягом якого досліджували повзучість зразка, склав 360 с.

Нелінійна ділянка CO_1 відповідає розвантаженню зразка, а ділянка O_1A_1 , яку можна вважати лінійною, – повторному навантаженню (згину) за час $t_4 = 500$ с. Ділянка A_1B_1 , на якій вивчали повзучість при повторному згині, відповідає приросту деформації за час $t_5 = 560$ с при $\Delta\sigma = 20$ МПа.

На ділянці B_1B_2 , з приростом деформації за час $t_6 = 90$ с при $\Delta\sigma = 40$ МПа, проходить швидкий згин зразка без його руйнування (починаючи з точки B_2 без довантаження), що є характерним для випробувань в'язких матеріалів. Напруження $\sigma_{мц}^d$, яке відповідає цій точці, приймається за межу міцності при повторному згині.

Діаграми згину показали, що сталь 20 не має чітко вираженої межі текучості. Тому у таких випадках при випробуваннях на розтяг визначають умовну межу текучості $\sigma_{0,2}$, яка відповідає залишковій деформації

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

0,2%. Однак після навантаження довгих зразків-моделей чистим згином до області відчутної повзучості та наступного розвантаження залишкова деформація $\Delta \varepsilon_z = 0,0012$, тобто 0,12%, що вказує на неприйнятність традиційного способу визначення такої важливої характеристики механічних властивостей матеріалу трубопроводу.

Пропонується спосіб визначення умовної межі текучості при ступінчастому навантаженні чистим згином, який полягає в тому, що спочатку за експериментальними точками будують діаграму згину. Потім визначають кут нахилу ділянки пружної деформації OA (рис. 5.23) $\alpha = \arctg E$, де E – модуль Юнга матеріалу. Далі, з точки O проводять пряму під кутом $\alpha_1 = \arctg E_1$. Величину E_1 задаємо, а саме $\frac{E - E_1}{E} \cdot 100\% = 0,2\%$, або $E_1 = 0,998 \cdot E$.

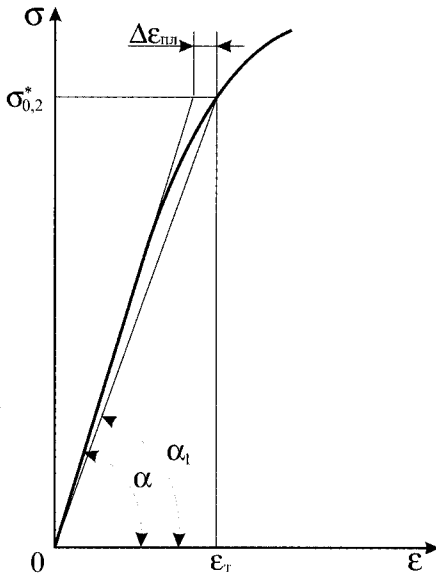


Рис. 5.23. Визначення умовної межі текучості $\sigma_{0,2}^*$

Тоді пластична деформація

$$\Delta \varepsilon_{пл} = \varepsilon_m \cdot 0,002,$$

де ε_m – відносна деформація, що відповідає умовній межі текучості при чистому згині $\sigma_{0,2}^*$.

Параметри $\Delta \varepsilon_{пл}$, $\sigma_{0,2}^*$ та E взаємопов'язані:

$$\Delta \varepsilon_{пл} = \frac{0,002 \cdot \sigma_{0,2}^*}{0,998 E}.$$

Практичне значення величини $\sigma_{0,2}^*$ дво-яке. По-перше, $\sigma_{0,2}^*$ визначає область пружної деформації. При інших рівних умовах чим вище напруження $\sigma_{0,2}^*$, тим більший опір матеріалу початковій пластичній деформації, і з цієї точки зору природно, що конструктори прагнуть до отримання матеріалів з максимальним значенням цього параметра; по-друге, положення $\sigma_{0,2}^*$ по відношенню до $\sigma_{мц}^d$ істотно впливає на властивості металу в області пружно-пластичного деформування, де можлива втрата елементу трубопроводу несучої здатності при досягненні граничних деформацій [276]. Але, так чи інакше, вибір допуску 0,2% від ε_m набагато краще пов'язаний з реальними умовами навантаження морських трубопроводів, особливо, якщо врахувати, що статичні навантаження чергуються з низькочастотними.

Для термообробленої сталі 20 $\sigma_{0,2}^* = 360$ МПа, а відношення $\frac{\sigma_{0,2}^*}{\sigma_{мц}^d} = 0,64$.

Для порівняння, при осьовому розтягу сталі 20 (ГОСТ 1050-88) $\frac{\sigma_m}{\sigma_{мц}} = 0,60$. Рекоменду-

ється, щоб ця характеристика для низьковуглецевої сталі трубопроводу не перевищувала 0,75.

Характерні криві в координатах відносна деформація повзучості ε_n – час t зображено на рис. 5.24.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

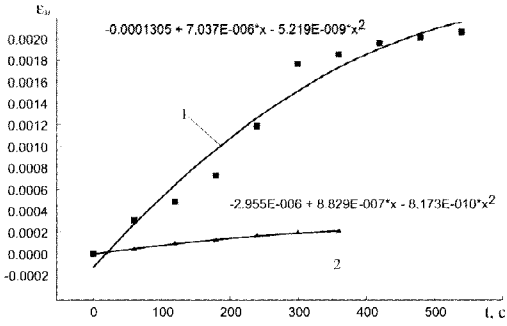


Рис. 5.24. Повзучість на ділянках A_1B_1 (1) та BC (2) діаграм згину

Експериментальне вивчення явища низькотемпературної повзучості, результати якого з часом все більше використовуватимуться в інженерних розрахунках конструкцій трубопроводів, проводиться переважно при розтягу [278]. В умовах неоднорідного напруженого стану при $T < 293\text{ K}$ повзучість матеріалу морських трубопроводів вивчена недостатньо, головним чином в теоретичному плані.

Коли витримки в часі невеликі (600 с), повзучості сталі трубопроводу при $\sigma \leq \sigma_{0,2}^*$ не спостерігається (рис. 5.25), а при $\sigma = 0,964\sigma_{mi}^d$ величина приросту повзучості $\Delta\epsilon_n = 0,3\Delta\epsilon_{nl}$. Такий великий приріст $\Delta\epsilon_n$ за відносно короткий час в першу чергу можна пов'язати з наявністю градієнта напружень та специфікою поширення деформації в напрямку до нейтральної лінії зразка [277], беручи до уваги, що відношення $\frac{l_p}{d} = 10$.

При тривалій експлуатації трубопроводів область низькотемпературної повзучості, що лежить між кривими AB та AC (рис. 5.25), буде закономірно зростати. Відзначимо, що процес повзучості носить заступачний характер [279], оскільки можливе постійне зменшення кількості дислокаційних відрізків, здатних переміщатися та викликати деформацію при незмінному навантаженні.

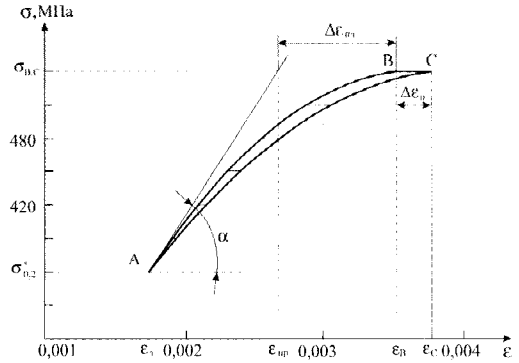


Рис. 5.25. Приріст повзучості на ділянці AB при $t = 600\text{ c}$

Загальний приріст деформації $\Delta\epsilon$ за час t для даного діапазону напружень (рис. 5.25) можна визначити за формулою:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_{np} + \Delta\epsilon_{nl} + \Delta\epsilon_n,$$

де $\Delta\epsilon_{np}$ – приріст пружної деформації при досягненні заданого рівня напружень ступінчастим навантаженням.

Фізичний зміст виразу можна уявити наступним чином. Пружна деформація ϵ_{np} , визначена з допуском 0,2% на E , виникає внаслідок зміни відстаней в кристалічній решітці і після зняття навантаження зникає. Якщо $\sigma > \sigma_{0,2}^*$, то крім пружної з'являється і пластична деформація ϵ_{nl} , яка може отримувати приріст в часі $\Delta\epsilon_n$, тим більший, чим більший рівень постійно діючого незмінного навантаження.

Експериментально встановлено, що при розвантаженні зразків-моделей $\Delta\epsilon_s \approx \Delta\epsilon_{nl} + \Delta\epsilon_n$, зокрема, представляє інтерес в плані прогнозування тривалої міцності трубопроводу в умовах статичного згину.

Випробовування показали, що ефект Баушінгера, який проявляється в тому, що межа текучості при повторному розтягу дорівнює максимальному напруженню, досягнутому при першому розтягу, при деформації чистим згином довгих зразків-

моделей в повній мірі не спостерігається (рис. 5.22), якщо розвантаженню передують повзучість зразка (діл. ВС), тобто $\sigma_{0,2}^{*\partial} < \sigma_{max}$. Це явище спостерігалось нами на всіх без винятку зразках-моделях. Відзначимо також, що опірність зразків пружній деформації при повторному згині зменшується ($E_0 = 0,9E = 1,86 \cdot 10^5$ МПа, де E_0 – умовний модуль пружності повторно деформованої сталі, визначений як тангенс кута нахилу прямої, що з'єднує точки O_1 та A_1 петлі гістерезису).

З експерименту також випливає, що попереднє ступінчасте навантаження з витримкою t_3 при σ_{max} дозволяє при повторному навантаженні отримати близькі значення $\sigma_{0,2}^{*\partial}$ та $\sigma_{m\partial}$, що практично перетворює сталь трубопроводу в пружно-ідеально-пластичний матеріал при залишковій деформації від першого згину $\Delta\epsilon_3 = 0,0012$.

Таким чином, поведінка сталі трубопроводу в умовах повторно-статичного ступінчастого навантаження з характерними витримками в часі може бути прогнозованою і повинна враховуватися у відповідних розрахункових схемах.

5.4. Особливості деформування текстурованої сталі трубопроводу при навантаженні чистим згиним

У конструкціях морських трубопроводів, які експлуатуються в районах шельфів Чорного і Азовського морів [280], добре зарекомендували себе безшовні труби зі сталі 20 з вмістом карбону 0,17 – 0,24% (в європейських нормах для таких трубопроводів закладено максимальний вміст карбону в сталі 0,14 – 0,18%) [281].

У результаті доволі складної технології виробництва безшовних гарячедеформованих труб діаметром до 426 мм [282] в матеріалі труби – низьковуглецевій сталі формується напружений стан з текстурованими компонентами (втягнутими в напрямку прокатки труб зернами фериту та перлі-

ту) [283]. Виникає відчутна анізотропія фізико-механічних властивостей текстурованої сталі 20. Механічні властивості вздовж осі волокна покращуються, а в напрямку, перпендикулярному осі текстури, погіршуються [284]. Тому питанням вибору чи визначення механічних характеристик, придатних для практичної оцінки та розрахунку напружено-деформованого стану сталі в конструкції трубопроводу, необхідно приділяти особливу увагу й обов'язково пов'язувати цей вибір з попереднім аналізом складних умов експлуатації морських трубопроводів [285, 286]. Важливо оперувати не лише механічними характеристиками, взятими із довідників та державних стандартів, а й отриманими на зразках-моделях, виготовлених зі стінки труби.

Мета даної роботи полягала в проведенні порівняльних досліджень поведінки текстурованої та нетекстурованої сталі 20 при статичному та повторно-статичному навантаженні чистим згиним на повітрі при температурі 293 К, використовуючи зразки-моделі діаметром шліфованої робочої частини $d = 5$ мм та розрахунковою довжиною $l_p = 50$ мм.

Мікроструктурний аналіз текстурованих зразків показав (рис. 5.26, а), що в матеріалі труби особливо сильно витягнуті феритні зерна і добре простежується пошарове розташування феритних та перлітних (коротших) зерен.

Межі феритних зерен нечіткі, що можна пояснити близькими значеннями швидкості розчинення в травнику зерна та меж зерен [287]. У нетекстурованих зразках відповідно підібраними режимами термічної обробки досягали подібнення зерен фериту та перліту (рис. 5.26, б).

Твердість нетекстурованої та текстурованої сталі відповідно складала НВ 130 та 120. Як і в попередніх випробуваннях, $\Delta\sigma = 20$ МПа, а $t_{n(p)} = 1$ с. На ділянках oab , co_1 , o_1a_1 та $o_1a_1b_1$ час витримки на кожній ступені $t_b = 19$ с, а сумарний час $\Delta t = t_{n(p)} + t_b = 20$ с (рис. 5.27).

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

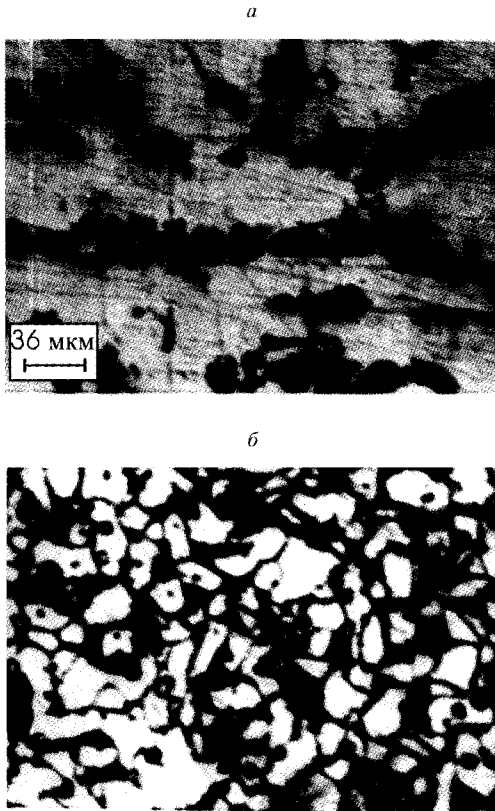


Рис. 5.26. Мікроструктура текстурованої (а) та нетекстурованої (б) сталі 20

Додаткову інформацію про поведінку сталі трубопроводу в статичці отримували при повторному згині зразків-моделей. Випробовування проводили в такій послідовності: при першому згині досягали рівня напружень σ_n , при якому мала місце логарифмічна повзучість, а потім – стабілізація деформації ε протягом часу t_{nn} та t_{nm} відповідно для нетекстурованої та текстурованої сталі 20 (рис. 5.27, ділянки BC , $b'c'$). В результаті розвантаження та повторного навантаження (рис. 5.27, ділянки $CO_1, O_1A_1, co_1, o_1a_1$) отримано криві, які між точками A_1 та O_1 не співпадають і утворюють петлі гістерезису (рис. 5.27, б, г). Площа петлі гістерезису, яка визначає втрати механічної енергії в процесі циклу навантаження-розвантаження, є кількісною структурно

чутливою характеристикою непружності сталі трубопроводу.

Дослідження показали, що механічні характеристики текстурованої сталі 20 виявилися відчутно нижчими, ніж сталі 20 з хаотичною кристалграфічною орієнтацією зерен (табл. 5.6). Межа текучості при першому ($\sigma_{0,2}^*$) та повторному ($\sigma_{0,2}^{*d}$) згині, а також межа міцності при повторному згині ($\sigma_{мі}^d$) відповідно знизилася на 24, 19 і 20%.

Зміна структури сталі істотно не позначається на величині модуля пружності E , залежній, як відомо, від сил взаємодії між елементами кристалічної решітки. Зі збільшенням навантаження на один ступінь приріст пружної деформації $\Delta\varepsilon_{пр}$ залишається сталим і не залежить від сумарного часу Δt (рис. 5.27, ділянки oa та oa').

Умовний модуль пружності повторно деформованої сталі E_d зменшується порівняно з модулем пружності сталі у вихідному стані E (табл. 5.6). Він характеризує опірність сталі пружній деформації при повторному згині.

При пульсуючому згині з витримкою $t = 420$ с і $\sigma_n = 415$ МПа умовний модуль пружності E_d дещо збільшується, тобто $\alpha > \alpha_2 > \alpha_1$ (рис. 5.28), а приріст деформації в процесі повзучості $\Delta\varepsilon_n$ – зменшується (рис. 5.28, 5.29). Якщо повзучість сталі трубопроводу являє собою необоротну деформацію, то її можна розглядати як повільну текучість. Форма і ширина петлі гістерезису при такому розвантаженні – навантаженні від циклу до циклу змінюються незначно. При цьому криві навантаження ближчі до лінійної залежності, ніж криві розвантаження.

Важливою особливістю ступінчастого навантаження є те, що на діаграмах згину умовні межі пружності та текучості можуть бути відстежені у функціональній залежності від часу.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

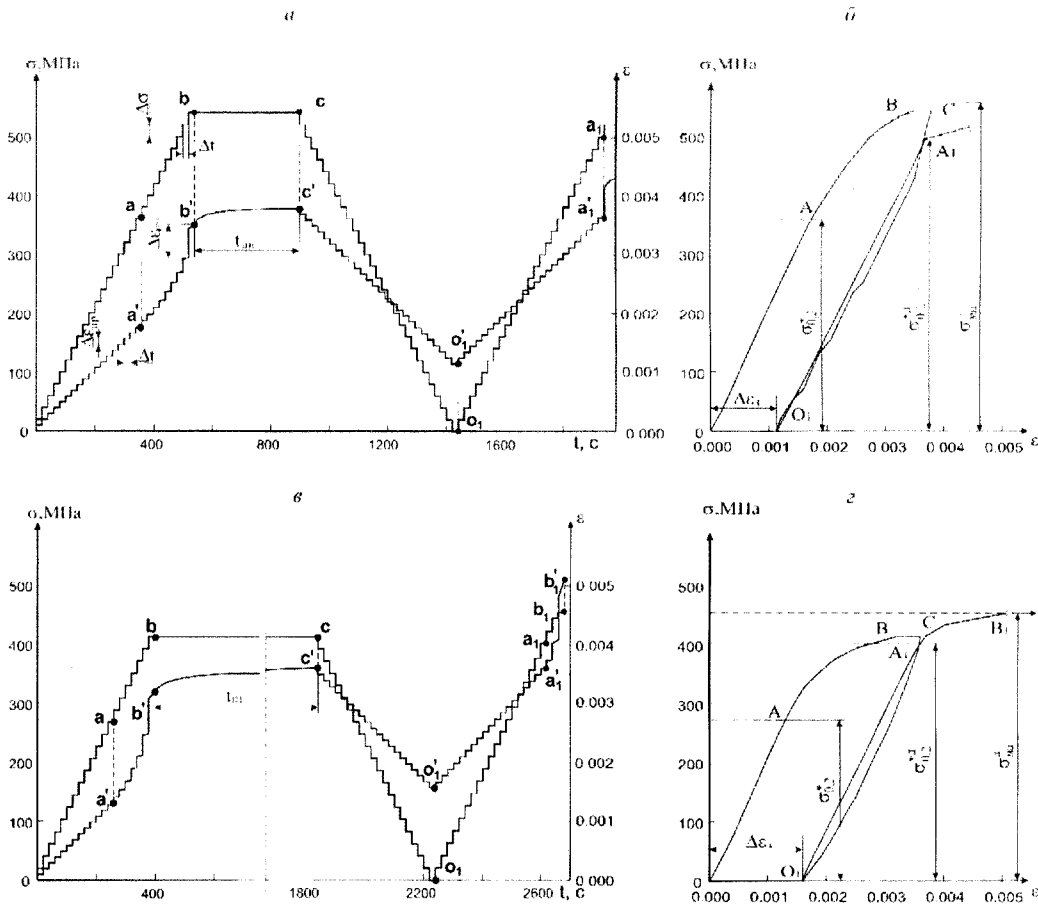


Рис. 5.27. Графіки зміни напружень і деформацій в часі (а, в) та діаграми згину (б, г) для зразків-моделей із нетекстурованої (а, б) та текстурованої (в, г) сталі 20

Таблиця 5.6 – Фізико-механічні характеристики сталі 20 з різною структурою

Матеріал та його характеристика	$E \cdot 10^{-5}$	$E_D \cdot 10^{-5}$	$\sigma_{0,2}^*$	$\sigma_{0,2}^{*\partial}$	$\sigma_{мц}^{\partial}$	$\frac{\sigma_{0,2}^*}{\sigma_{мц}^{\partial}}$	$\Delta \epsilon_3 \cdot 10^3$
	МПа						
Сталь 20 (нетекстурована)	2,06	1,86	360	495	565	0,64	1,15
Сталь 20 (текстурована)	2,06	1,96	273	402	454	0,60	1,56

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

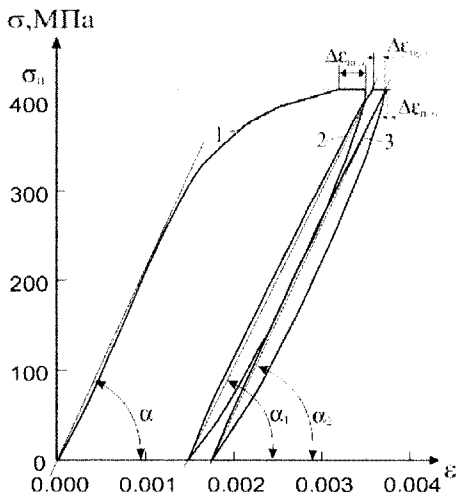


Рис. 5.28. Деформування текстурованої сталі 20 при пульсуючому згині

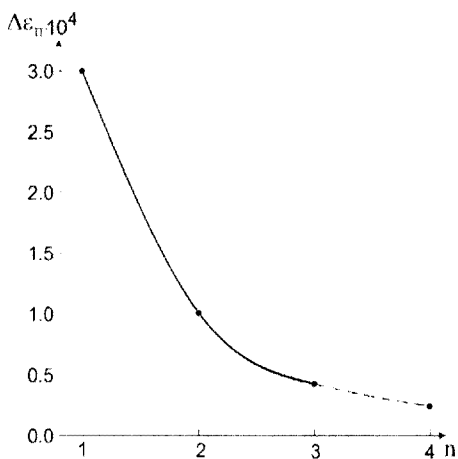


Рис. 5.29. Залежність приросту деформації при повзучості від кількості півциклів навантаження n ($\sigma_n = 415$ МПа)

Тобто, при зміні режимів навантаження (параметрів $\Delta\sigma$ та Δt) однаковим рівням напружень в області точки A на діаграмах згину відповідають різні значення залишкової деформації $\Delta\epsilon_3$, зафіксованої після ступінчастого розвантаження. Чим менший допуск на залишкову деформацію, тим нижчі значення меж пружності та текучості. Вибір допуску потрібно

пов'язувати як з умовами реального навантаження трубопроводів, специфікою їх будівництва та експлуатації, так і з масштабним фактором [288].

Дослідження несучої здатності сталі трубопроводів в області пружно-пластичного деформування передбачають аналіз закономірностей деформаційного зміцнення зразків-моделей з різною структурою, використовуючи як діаграми згину, побудовані в координатах номінальне напруження σ – відносна деформація крайнього волокна ϵ (рис. 5.27, б, з), так і зведені діаграми згину, виражені у відносних координатах $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_{0,2}^*}$ та $\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon}{\epsilon_m}$, де ϵ_m – відносна деформація крайнього волокна при $\sigma_{0,2}^*$.

Аналітичний опис з високою точністю криволінійних ділянок деформування, зокрема, при ступінчастому навантаженні чистим згином, пов'язаний з певними труднощами [289]. У зв'язку з цим важливою є розробка такого способу уявлення ділянки деформаційного зміцнення, при якому би спрощувалося розв'язання інженерних задач пластичності та полегшувалося вивчення напружено-деформованого стану несучих елементів трубопроводів [276]. Для сталей трубопроводів з різними фізико-механічними властивостями та структурою пропонується використовувати схематизовані зведені діаграми згину, які для нашого випадку представлені ламаними $O\bar{A}\bar{B}_n\bar{C}_n$ та $O\bar{A}\bar{B}_m\bar{C}_m$ (рис. 5.30, б).

При такій графічній інтерпретації ділянка $O\bar{A}$, яка відповідає пружній деформації, для текстурованої та нетекстурованої сталі є спільною і її довжина дорівнює $\sqrt{2}$. Рівняння прямої $O\bar{A}$ буде $\bar{\epsilon} = \bar{k}_1 \cdot \bar{\sigma}$ при $\bar{\sigma} \leq 1$, де $\bar{k}_1 = 1$ – схематизований коефіцієнт пружної деформації.

**5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ
СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ**

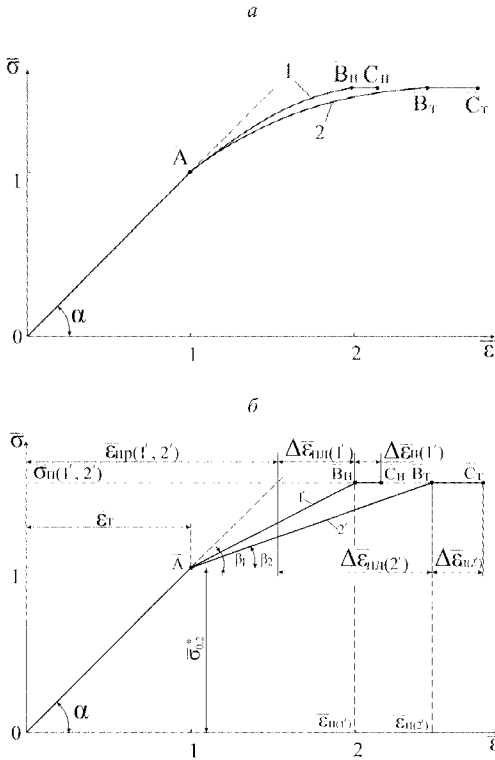


Рис. 5.30. Зведені діаграми згину для нетекстурованої (1, 1') та текстурованої (2, 2') сталі 20 у початковому (а) та схематизованому (б) вигляді

Відповідно, схематизований модуль пружності $\bar{E} = \frac{1}{k_1} = 1$, $tg\alpha = \bar{E} = 1$ і $\alpha = 45^\circ$.

Вважаємо, що пластична деформація починається в точці \bar{A} при $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_{0,2}^* = 1$ та $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_m = 1$. Тоді рівняння прямих $\bar{A}\bar{B}_n$ та $\bar{A}\bar{B}_m$ можна представити наступним чином загальною формулою:

$$\bar{\epsilon} = 1 + \bar{k}_2 \cdot (\bar{\sigma} - 1) \text{ при } 1 \leq \bar{\sigma} \leq \bar{\sigma}_n,$$

де \bar{k}_2 – схематизований коефіцієнт пластичної деформації;

$\bar{\sigma}_n$ – схематизоване номінальне напруження, при якому має місце логарифмічна

повзучість (горизонтальні ділянки $B_n\bar{C}_n$ та $\bar{B}_m\bar{C}_m$).

Відповідно, схематизований модуль пластичності $\bar{E}_n = \frac{1}{k_2}$. Даний параметр характеризує опірність сталі пластичній деформації.

У загальному випадку:

$$\bar{E}_n = tg\beta = \frac{\bar{\sigma}_n - \bar{\sigma}_{0,2}^*}{\bar{\epsilon}_n - \bar{\epsilon}_m},$$

де $\bar{\epsilon}_n = \bar{\epsilon}_{np} + \Delta\bar{\epsilon}_{nl}$ (рис. 5.30, б).

Враховуючи, що $\bar{\sigma}_{0,2}^* = 1$, $\bar{\epsilon}_m = 1$ та $\bar{\epsilon}_{np} = \bar{\sigma}_n$ (рис. 5.30, б), отримаємо:

$$\bar{E}_n = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\bar{\epsilon}_{nl}}{\bar{\sigma}_n - 1}}.$$

Дані табл. 5.7 показують, що для оцінки пластичності можна використовувати параметри $\Delta\bar{\epsilon}_{nl}$ та $\Delta\bar{\epsilon}_n$, за якими текстурована сталь 20 виглядає пластичнішою у порівнянні з нетекстурованою.

Оцінку деформаційного зміцнення доцільно проводити за параметрами \bar{E}_n та $\frac{\beta}{\alpha}$,

які вказують на те, що більше зміцнюється, тобто чинить більший опір пластичним деформаціям, нетекстурована сталь 20.

Таким чином, в результаті проведених лабораторних випробувань зразків-моделей з низьковуглецевої сталі трубопроводу з різною структурою при статичному та повторно-статичному ступінчастому навантаженні чистим згином виявлено загальні закономірності пружного та пружно-пластичного деформування з урахуванням фактора часу і визначено важливі нестандартні характеристики пружності, пластичності, деформаційного зміцнення, повзучості, що в сукупності сприятиме поясненню поведінки сталі в конструкції трубопроводу та пошуку шляхів підвищення його надійності в екстремальних умовах експлуатації.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПОЗИЦІЇ У ГАЗОГІДРАТНОМУ СЕРЕДОВИЩІ НА ХАРАКТЕР ПЕРЕБІГУ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Таблиця 5.7 – Оцінка пластичності та деформаційного зміцнення сталі 20 за отриманими зі схематизованих діаграм параметрами

Матеріал	$\bar{\sigma}_{0,2}^*$	$\bar{\varepsilon}_m$	$\bar{\sigma}_n$	$\bar{\varepsilon}_n$	$\Delta\bar{\varepsilon}_{пл}$	$\Delta\bar{\varepsilon}_n$	$\frac{\beta_1}{\alpha}$	$\frac{\beta_2}{\alpha}$	\bar{E}	\bar{E}_n
Сталь 20 (нетекстурована)	1,00	1,00	1,52	2,00	0,48	0,15	0,61	—	1,00	0,52
Сталь 20 (текстурована)	1,00	1,00	1,52	2,46	0,94	0,31	—	0,43	1,00	0,36

5.5. Висновки

Зі збільшенням концентрації хлорид та сульфат-іонів струми корозії катодного й анодного процесів, а також струмені корозії зростають, що підтверджує превалювання електрохімічного механізму корозії в даних системах. В усіх модельних середовищах корозія проходить з яскраво вираженим анодним контролем. Відповідно до цього, в реальних умовах корозії металу анодний процес буде локалізований на ділянках поверхні, площа яких буде в таку ж кількість разів меншою за площу, на якій відбувається процес відновлення.

Навіть незначні домішки сульфатів значно активізують анодний процес і швидкість корозії в цілому, а також інтенсифікують локалізацію корозійних процесів

$$\left(\frac{i_{0(ан)}}{i_{0(кат)}} = 6 \cdot 10^3 - 5,5 \cdot 10^6 \right).$$

Збільшення рН від 3 до 5 призводить до зменшення енергії активації, полегшуючи тим самим початкову стадію корозійних процесів.

Випробовування у розчинах, які містять одночасно йони SO_4^{2-} та невелику кількість йонів H^+ (МС10), показали наявність синергічного ефекту, а саме одночасного змен-

шення енергії активації, збільшення струменя корозії, тобто її швидкості, а також значну локалізацію анодного процесу

$$\left(\frac{i_{0(ан)}}{i_{0(кат)}} = 1 \cdot 10^6 \right).$$

З електрохімічної точки зору найнебезпечнішими є хлоридно-сульфатні (МС6) та підкислені хлоридно-сульфатні (МС11) середовища.

Електрохімічна корозія у кислих середовищах, підсилена механічним чинником, особливо небезпечна для підземних трубопроводів і є однією з основних причин їх розгерметизації та виходу з ладу. На відміну від лабораторних випробовувань, де катодна й анодна частини розміщені практично поряд, на практиці відстань між ними може становити сотні метрів, що значно ускладнює процеси перенесення йонів OH^- від катода до анода, а отже, й пасивацію останнього, знижуючи $pH_{пас}$ до 5 – 5,5.

Запропоновані діаграми потенціалу стабілізації дозволяють ранжирувати корозійну агресивність ґрунтів вздовж траси трубопроводу, а також, враховуючи, що вимірювання ЕП досить просто проводити у польових умовах, оцінювати та прогнозувати рівень корозійної деградації.

Гідрати вуглеводних газів у надрах викликають інтерес як потенційна корисна речовина, запаси якої на планеті Земля, за орієнтовними оцінками, складають ще менше 250 трильйонів м³. Це достатньо песимістична оцінка, але навіть вона переважає відомі запаси традиційного природного газу, що становлять, за поточними даними BP Statistical Review, 187,1 трлн м³. Близько 98% світових запасів газових гідратів зосереджено в океані, 2% – на суші в зоні вічної мерзлоти.

Гідрати являють собою глобальне фізико-геологічне явище, з яким пов'язана певна специфіка седиментогенезу, літогенезу та фізико-хімічних процесів у надрах. Протягом останніх 20 років процеси стабільного існування газових гідратів інтенсивно досліджуються багатьма відомими світовими науковими центрами, але геологічні аспекти газогідратоутворення у науковій літературі висвітлені ще недостатньо. Не ясно, в яких структурах утворюються ці природні скупчення, що є їх вміщуючими породами, яке їх поширення та умови розробки. Є чотири умови синтезу газових гідратів – достатні концентрації вихідних речовин – газу і води, достатньо низька температура і достатньо високий тиск. На основі цих умов створено низку гідратоутворюючих установок, завдяки яким стало можливим отримати штучні газові гідрати з метану вугільних шахт, який є також найціннішим енергоресурсом.

Наявні теоретичні розробки українських вчених і фактичні дані, отримані ними в ході вивчення газогідратів Чорного моря, підтверджують доцільність проведення комплексних досліджень з метою запровадження технологій практичного видобутку метану з газогідратів Чорного моря для по-

треб економіки України. Освоєння газогідратів Чорного моря може забезпечити енергетичну незалежність України лише за умови вибору ефективного й екологічно безпечного методу їх видобутку.

Усебічними дослідженнями газогідратних технологій займаються три провідних заклади України у гірничій та нафтогазодобувній галузях – Національний гірничий університет, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу та Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка.

Монографія присвячена питанням гідратоутворення і дисоціації газових гідратів з метою розробки методів і технологій видобутку газу з природних газогідратних покладів та створення штучних газогідратів. Детально розглянуто питання умов формування газових гідратів у межах шельфу та глибоководної частини Чорного моря, процеси фазових переходів при отриманні штучних газогідратів та технології їх транспортування, закономірності утворення і розкладання газових гідратів у загальнотеоретичному плані з метою обґрунтування пошуків, розвідки та методів їх видобутку як альтернативних енергоносіїв.

Оскільки основні принципові схеми розробки газогідратних родовищ ґрунтуються на зміні термодинамічних умов, близьких до межі фазової стійкості газогідратів, то особлива увага у монографії була приділена саме дослідженням фазових переходів.

Книга може бути корисною для наукових співробітників науково-дослідних інститутів гірничодобувної та нафтогазодобувної галузей, інженерно-технічних працівників виробничих об'єднань, а також студентів гірничих та нафтогазових ВУЗів та факультетів.

1. Розробка методів і технологій видобутку газу з природних газогідратів та створення штучних газогідратів для оптимізації виробничих процесів: звіт з НДР (пром.іжн.) / Державний ВНЗ «НГУ»; кер. В.І. Бондаренко. – ДР 0113U000411. – Д., 2013. – 250 с.
2. Розробка методів і технологій видобутку газу з природних газогідратів та створення штучних газогідратів для оптимізації виробничих процесів: звіт з НДР (закл.іжн.) / Державний ВНЗ «НГУ»; кер. В.І. Бондаренко. – ДР 0113U000411. – Д., 2014. – 397 с.
3. Wilcox W.I. *Natural gas hydrates* / W.I. Wilcox, D.B. Carson, D.L. Katz // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1941. – Vol. 33. – №5. – P. 662 – 665.
4. Ефремова А.Г. *Об обнаружении кристаллогидратов газов в современных акваториях* / А.Г. Ефремова, Б.П. Жижченко // *Доклады АН СССР*. – 1974. – т. 214. – №5. – С. 1179 – 1181.
5. Ефремова А.Г. *Об обнаружении газогидратов в Южном Каспии* / А.Г. Ефремова, Н.Д. Гритчина, Л.С. Кулакова // *Экспресс-информация*. – М.: ВНИИЭГазпром, 1979. – №21. – С. 12 – 13.
6. Макогон Ю.Ф. *Гидраты природных газов* / Макогон Ю.Ф. – М.: Недра, 1974. – 208 с.
7. *Свойство природных газов находится в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи* / [В.Г. Васильев, Ю.Ф. Макогон, Ф.А. Требин и др.] – Открытия в СССР, 1968 – 1969 гг. – Сборник. – М.: ЦНИИПИ, 1970.
8. Гуляниц С.Т. *Физико-химические особенности газовых гидратов: учебное пособие* / С.Т. Гуляниц, Г.И. Егорова, А.А. Аксентьев. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. – 152 с.
9. Бык С.Ш. *Газовые гидраты* / Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. – М.: Недра, 1980. – 296 с.
10. Kvenvolden K.A. *Natural gas hydrate occurrence and issues* / K.A. Kvenvolden // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1994. – Vol. 715. – P. 232 – 246.
11. Paull C.K. *Proc. ODP. Init. Repts. 164* / C.K. Paull, R. Matsumoto, P.J. Wallance // *College Station, TX (Ocean Drilling Program)*, – 1996.
12. Макогон Ю.Ф. *Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы* / Ю.Ф. Макогон // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*. – 2003. – Т. XLVТІ, №3. – С. 70 – 79.
13. Дядин Ю.А. *Газовые гидраты* / Ю.А. Дядин, А.Л. Гушин // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – №3. – С. 55 – 64.
14. Благутина В.В. *Ледяная клетка для горючего газа* / В.В. Благутина // *Химия и жизнь*. – 2006. – №6. – С. 8 – 11.
15. Чувилін Е.М. *Експериментальне изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород* / Е.М. Чувилін, О.М. Гурьева // *Криосфера Земли*. – 2009. – Т. XIII, №3. – С. 70 – 79.
16. Макогон Ю.Ф. *Газогидраты. История изучения и перспективы освоения* / Ю.Ф. Макогон // *Геология и полезные ископаемые мирового океана*. – 2010. – №2. – С. 5 – 20.
17. Шнюков Е.Ф. *Минеральные богатства Черного моря* / Е.Ф. Шнюков, А.П. Зиборов. – К.: ОМГОР НАН Украины, 2004. – 280 с.
18. Diaconescu C.C. *Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin* / C.C. Diaconescu, R.M. Kieckhefer, J.H. Knapp // *Marine and Petroleum Geology*. – 2001. – P. 209 – 221.
19. *Gas hydrates: past and future geohazard?* / M. Maslin, M. Owen, R. Betts [et. al.] // *Natural resources*. – 2010. – №8. – P. 5 – 9.
20. *Nasa's Goddard Space Flight Centre* [<http://www.nasa.gov/centers/goddard>]
21. Deaton W.M. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines* / W.M. Deaton, E.M. Frost. – USA: «John Bur-rack», 1964. – 232 p.
22. Гинсбург Г.Д. *Субмаринные газовые гидраты* / Г.Д. Гинсбург, В.А. Соловьев. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. – 199 с.
23. Истомин В.А. *Газовые гидраты в природных условиях* / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 235 с.
24. Патент №2412337, Российская Федерация. *Способ добычи газа из газовых гидратов дошлых отложений* / Хлыстов О.М., Нишио Шинья, Грачев М.А.; заявитель и патентообладатель О.М. Хлыстов. – №2009147995/03; заявл. 23.12.09; опубл. 20.02.11, Бюл. №5. – 9 с.
25. *Добыча газов и пресной воды из подводных газогидратов снижением гидростатического давления* [Электронный ресурс] / И.В. Кудрин, К.И. Кудрин. – Режим доступа: http://promvest.info/news/innovation.php?ELEMENT_ID=29606
26. Бондаренко В.И. *Физико-химические процессы гидратообразования в метанообильных угленосных отложениях и их выбросоопасность*

- / В.И. Бондаренко, А.П. Моссур // Школа подземной разработки: междунар. научн.-практ. конф. – Ялта, 2008. – С. 98 – 102.
27. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах / А.Т. Айруни. – М.: Наука, 1987. – 310 с.
28. Рейпольский П.А. Изменение температуры в напряженном угольном массиве / П.А. Рейпольский // Уголь Украины. – 1987. – №12. – С. 34 – 35.
29. Аршава В.Г. Упругие свойства горных пород и безопасность подземной разработки / [В.Г. Аршава, С.Н. Осипов, П.К. Кучеба, Ю.В. Кессарийский]. – К.: Техника, 1979. – 159 с.
30. Худяков В.Н.. Влияние геокриологических и гидрогеологических условий месторождения на распределение природных газов / В.Н. Худяков // Уголь. – 1985. – №6. – С. 49 – 51.
31. Маевский В.С. Особенности измерений температуры на выбросо- и удароопасных пластах / В.С. Маевский, П.А. Рейпольский, В.Ю. Качко // Уголь Украины. – 1989. – №12. – С. 32 – 33.
32. Liestol O. Permafrost conditions in Spitsbergen / O. Liestol // Frost i jord. – 1980. – №21. – P. 23 – 28.
33. Дрындин В.А. Прогнозирование выбросоопасных зон в угольных шахтах / В.А. Дрындин, Ю.Ф. Макогон, Э.М. Москаленко. – М: МГИ, 1982. – 72 с.
34. Вандышев А.М. Влияние температурных напряжений на устойчивость выработок / А.М. Вандышев, Р.М. Курамшин // Технология подземной разработки месторождений. – 1988. – С. 47 – 51.
35. Шемякин Е.И. Новые задачи механики горного массива / Е.И. Шемякин // Будущее горной науки. – М.: Наука, 1989. – С. 34 – 35.
36. Adams G.R. Petroscopic observations of rock fracturing a head of stope faces in deep level gold mines SAIMN / G.R. Adams, A.I. Jaeger // J. of South African institute of mining and metallurgy. – 1980. – Vol. 80. – №6. – P. 204 – 209.
37. Erer K.Q. A review of in situ stress measurements techniques with reference to coal measures rocks / K.Q. Erer, A. Heidareh-Zadeh // Mining Sci and Tehnology. – 1985. – №3. – P. 191 – 206.
38. Ln Paul H. Ground control study of mechanized longwall coal operations in West Virginia / H. Ln Paul // Rept. Invest Bur Mines us Dep. Intez. – 1985. – №89. – P. 29 – 34.
39. Prediction of shears zones associated with outbursts in coal mines // 20th Conf Safety Mines Res Inst Sheffield 3 7 Oct 1987, Pap Bl. – Lama R.D.S. – 17 p.
40. Левченко А.П. Геотермические особенности Варьганского месторождения Тюменской области / Левченко А.П. // Термика почв и горных пород в холодных регионах СССР. – Якутск: Наука, 1982. – С. 122 – 126.
41. Хант Д.М. Геология и геохимия нефти и газа / Д.М. Хант. – М.: Мир, 1982. – 704 с.
42. Эттингер И.Л. Внезапные выбросы угля и газа и структура угля / Эттингер И.Л. – М.: Недра, 1969. – 160 с.
43. Carpenter C.B. Coincident sediment slump clathrate complexes on the U.S. Atlantic continental slope / C.B. Carpenter // Geo Mar Lett. – 1981. – Vol. 1. – №1. – P. 29 – 32.
44. Глушко В.В. Прогноз поисков нефти и газа на юге УССР и на прилегающих акваториях / В.В. Глушко, С.П. Максимова. – М.: Недра, 1981. – 240 с.
45. Наукові і практичні основи пошуків родовищ вуглеводнів у північно-західному шельфі Чорного моря: монографія / [Гожик П.Ф., Чебаненко І.І., Євдошук М.І. та ін.]. – К.: ЕКМО, 2007. – 232 с.
46. Юдин В.В. Складчато-надвигова структура юга України и нефтегазоносность / В.В. Юдин, М.Е. Герасимов // Нафта і газ України: матер. наук.-практ. конф. – Харків: УНГА, 1996. – Т. 1. – С. 220 – 222.
47. Геологическое строение Тамани, западного погружения Кавказа и Притаманской части Черного моря / В.П. Пекло, Я.П. Маловицкий, С.Ф. Сидоренко // Тектоника и сейсмичность Причерноморья и Черноморской впадины. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 109 – 114.
48. Денег Б.И. Геологическое строение Керченского полуострова и прилегающих районов и перспективы поисков залежей нефти и газа: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук: спец. 25.00.05. – Львов: УкрНИГРИ, 1970. – 21 с.
49. Чебаненко И.И. Схема глубинных разломов на участках Крымского и Кавказского побережий Черного моря / И.И. Чебаненко, П.Ф. Гожик, Н.И. Евдошук [и др.] // Геологический журнал. – 2003. – № 1. – С. 54 – 58.
50. Складчато-надвиговые структуры Притаманской части Черного моря – первоочередные объекты нефтегазопоисковых работ / Д.Ф. Исмагилов, В.Н. Козлов, А.А. Те-рехов и др. // Теория и практика морских геолого-геофизических исследований: тезисы. докл. – Геленджик: НИПИ Океангеофизика, 2001. – С. 318 – 321.

51. Захарчук С. *Тектонічна зональність та пріоритетні напрямки пошуків нових родовищ вуглеводнів Прикерченського шельфу Чорного моря* / С. Захарчук, Б. Полухтович, П. Мельничук // Азово-Чорноморський полігон изучения геодинамики и флюидодинамики формирования месторождений нефти и газа: VIII междунар. конф. «Крым-2009»: – тезисы докл. – Симферополь: Ассоциация геологов Симферополя, 2010. – С. 150 – 156.
52. *Геология и нефтегазоносность шельфов Чорного и Азовского морей* / [Бобылев В.В., Железняк В.Е., Шиманов Ю.В. и др.]. – М.: Недра, 1979. – 184 с.
53. Белоусов В.В. *Некоторые общие вопросы тектоники области сопряжения Крыма и Кавказа (в связи с проблемой происхождения складчатости)* / Белоусов В.В. // Проблемы тектонофизики. – М.: Госгеолиздат, 1960. – С. 47 – 54.
54. Захарчук С.М. *Нафтогазогеологічне районування і прогноз зон нафтогазонакопичення півдня та морських акваторій України* / С.М. Захарчук, Б.М. Полухтович // 36. наук. праць. – Т. 1. – Львів: УкрДГРІ, 1999. – С. 17 – 28.
55. *Тектоника мезокайнозойских отложений Черноморской впадины* / [Туголесов Д.А., Горшков А.С., Мейснер Л.Б. и др.]. – М.: Недра, 1985. – 215 с.
56. *Тектоника Украины* / [Круглов С.С., Цыпко А.К., Арсирий Ю.А. и др.]; под ред. С.С. Круглова, А.К. Цыпко. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
57. *Перші результати буріння на Прикерченському шельфі Чорного моря* / П. Дякович, Е. Колодій, Л. Мінтузова. [и др.]. // Геодинаміка, сейсмічність і нафтогазоносність Чорноморсько-Каспійського регіону: VI междунар. конф. «Крым-2005»: тезисы докл. – Симферополь: Ассоциация геологов Симферополя, 2005. – С. 23 – 24.
58. Самарский А.Д. *О сдвиговом характере дислокаций Керченского полуострова* / Самарский А.Д. // Вопросы геологии и нефтегазоносности СССР. – Львов: УкрНИГРИ, 1978. – С. 38 – 45.
59. *Роль глубинных разломов при формировании залежей нефти и газа в широкозалегающих горизоннтах юга Украины* / Порфирьев В.Б., Ключко В.П., Краснощек А.Я [и др.] // Повышение экономической эффективности геологоразведочных работ в СССР. – К.: Наукова думка, 1974. – С. 130 – 131.
60. *Геология СССР*: [энцикл. издание]. – Т. VIII «Крым». – М.: Недра, 1969. – 575 с.
61. *Оценка нефтегазозного потенциала подводных недр Чорного и Азовского моря* / [Шпак П.Ф., Чесбаненко И.И., Ключко В.П. и др.]. – К.: Наук. думка, 1993. – 63 с.
62. *Проявления масштабной дегазации на акваториях Чорного и Азовского морей* / Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Башкирцева Е.В. [и др.] А.Ш. Менасова // Минеральные ресурсы Украины. – 2011. – №4. – С. 35 – 80.
63. *Фильтрогенные газовые гидраты в Черном море (21 рейс НИС «Евпатория»)* / Г.Д. Гинзбург, А.Н. Кремлев, М.И. Григорьев [и др.] // Геология и геофизика. – 1990. – №3. – С. 10 – 20.
64. Корсаков О.Д. *Газовые гидраты Черноморской впадины* / О.Д. Корсаков, Ю.А. Бяков, С.Н. Ступак // Советская геология. – 1989. – №12. – С. 4 – 10.
65. Шнюков Е.Ф. *Газогидраты метана в Черном море* / Е.Ф. Шнюков // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2005. – №2. – С. 41 – 52.
66. Соловйов В.А. *Газогидратность недр Мирового океана* / В.А. Соловйов // Газовая промышленность. – 2001. – №12. – С. 19 – 23.
67. Шнюков Е.Ф. *Приоритетные направления исследований Азово-Черноморского бассейна* / Е.Ф. Шнюков, С.В. Гошовский, А.А. Пасынков // 36. наук. пр. Укр. держ. геологорозв. ін-ту. – 2006. – №3. – С. 14 – 19.
68. Шнюков Е.Ф. *Геологическая история развития речной сети на северо западе шельфа Чорного моря* / Е.Ф. Шнюков, Ю.И. Иноземцев, Н.А. Маслаков // Геология и полезные ископаемые Чорного моря. – К., 1999. – С. 180 – 184.
69. Nikishin A.M. *The Black Sea basin: tectonic history and Neogene-Quaternary rapid subsidence modeling* / A.M. Nikishin, M.V. Korotaev, A.V. Ershov, M.F. Brunet // Sediment Geology. – 2003. – 156. – P. 149 – 168.
70. Robinson A.G. *Petroleum geology of the Black Sea* / A.G. Robinson, J.H. Rudat, C.J. Banks, R.L.F. Wiles // Marine Petroleum Geology. – 1996. – 13. – P. 195 – 223.
71. Егоров В.Н. *Метановые слиты в Черном море: средообразующая и экологическая роль* / Егоров В.Н., Артемов Ю.Г., Гулин С.Б. / Под ред. Г.Г. Поликарпова. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСП-Гидрофизика», 2011. – 405 с.
72. Москаленко В.Н. *Трансгрессивные и регрессивные сейсмофазии дунайского палеоконуса выноса* // Стратиграфия. Геологическая Корреляция. – 2001. – том 9. – № 2. – С.105 – 112.
73. Поликарпов Г.Г. *Виявлено активні газоділення з дна Чорного моря* / Г.Г. Поликарпов,

- В.М. Егоров // Вісн. АН УРСР. – 1989. – №10. – С. 108 – 111.
74. Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря / В.Х. Геворкян, В.И. Бураков, Ю.К. Исагулова [и др.] // Доклады АН УССР. – 1991. – №4. – С. 80 – 85.
75. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря / М.В. Иванов, Г.Г. Поликарпов, А.Ю. Леин [и др.] // Доклады АН СССР. – 1991. – №5. – С. 1235 – 1240.
76. Депонирование углерода метана в карбонатных бактериальных постройках на свале глубин сероводородной зоны Черного моря // Г.Г. Поликарпов, М.В. Иванов, С.Б. Гулин [и др.] // Докл. НАН Украины. – 1993. – №7. – С. 93 – 94.
77. Струйные газовыделения в акватории внешнего рейда г. Севастополя / В.Н. Егоров, С.Б. Гулин, М.Б. Гулин [и др.] // Научн. записки Тернопольского НПУ. Серия: Биология. – Спец. выпуск «Гидроэкология». – 2005. – №4 (27). – С. 80 – 82.
78. Новые результаты геотермических исследований в северо-западной части Черного моря / В.П. Кобелев, Р.И. Кутас, В.А. Цвященко [и др.] // Доклады НАН Украины. – 1993. – №4. – С. 102 – 105.
79. Methane in the Sevastopol coastal area, Black Sea / L.V. Malakhova, V.N. Egorov, T.V. Malakhova [et al.] // Geo-Marine Letters. – 2010. – V. 30. – №3 – 4. – P. 391 – 398.
80. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea / L. Naudts, J. Greinert., Y. Artemov [et al.] // Mar. Geol. – 2006. – 227. – P. 177 – 199.
81. CRIMEA – Contribution of high-intensity gas seeps in the Black Sea to methane emission to the atmosphere: Final scientific report / EC project EVK-2-CT-2002-00162. – Renard Centre of Marine Geology, Ghent University. – 2006. – 79 p.
82. Шнюков Е.Ф. Грязевые вулканизм западного суббассейна Черного моря / Е.Ф. Шнюков, С.А. Клещенко // Геологические проблемы Черного моря. – К.: Наук.думка, 2001. – С. 121 – 144.
83. Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf / L. Dimitrov // Continental Shelf Researches. – 2002. – №22. – P. 2429 – 2442.
84. Газовыделения со дна Черного моря – новый объект молисмологии / Г.Г. Поликарпов, В.Н. Егоров, С.Б. Гулин [и др.] // Молисмология Черного моря. – К.: Наук. думка, 1992. – С. 5 – 10.
85. Современные представления о средообразующей и экологической роли струйных метановых газосодержащих выделений со дна Черного моря / В.Н. Егоров, Г.Г. Поликарпов, С.Б. Гулин [и др.] // Морской экологический журнал. – 2003. – №3. – С. 5 – 26.
86. Газовые факелы на дне Черного моря / [Шнюков Е.Ф., Пасынков А.А., Клещенко С.А. и др.]. – К.: Наук.думка, 1999. – 134 с.
87. Authigenic carbonates from Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability / G. Bohrmann, J. Greinert, E. Suess [et al.] // Geology. – 1998. – №26. – P. 647 – 650.
88. Cruise Report Rv Meteor Geomar M52/1 Margasch: scientific report // Marine gas hydrates of the Black Sea, 2002. – 134 p.
89. Газогідрати Чорного моря – новий вид енергетичної сировини України / П.Ф. Шпак, В.Х. Геворкян, П.Ф. Гожик [та ін.] // Вісник НАН України. – 1994. – №11 – 12. – С. 43 – 49.
90. Горячие пояса Земли / Ю.П. Оровецкий, В.П. Кобелев. – К.: Наукова думка, 2006. – 310 с.
91. Глебов А.Ю. Естественное выделение газов в Черном море / А.Ю. Глебов, Р.П. Круглякова, С.К. Шельтинг // Разведка и охрана недр. – 2001. – №8. – С. 19 – 23.
92. Авиллов В.И. Хемолитоавтотрофный источник углеводородов / В.И. Авиллов, С.Д. Авилова // Геология морей и океанов: матер. XVIII междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии, 16 – 20 ноября 2009 г. – Москва, 2007. – Т. II. – С. 4 – 8.
93. Конюхов А.И. Мировой океан и глобальные пояса нефтегазоаккумуляции / А.И. Конюхов // Геология морей и океанов: матер. XVIII междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии, 16 – 20 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – Т. II. – С. 61 – 64.
94. Конюхов А.И. Краины континентов – глобальные пояса нефтегазоаккумуляции / А.И. Конюхов // Литология и полезные ископаемые. – 2009. – №6. – С. 563 – 582.
95. Карты National Geographic Society / Distributed by MapQuest.com. – Washington D.C.: Mountville, Pennsylvania, USA, 1999.
96. Корчуганова Н.И. Геологические структуры на космических снимках / Н.И. Корчуганова // Научн. изд. Московской государственной геологической академии: Науки о Земле, 1998. – С. 25 – 28.
97. Гранин Н.Г. Выходы газов на Байкале / Н.Г. Гранин, М.М. Макаров, К.М. Кучер [и др.] // Геология морей и океанов: матер. XVIII междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии,

- 16–20 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – Т. II. – С. 37–41.
98. *Первая находка газогидратов в осадочной толще озера Байкал* / М.И. Кузьмин, Г.В. Калмычков, В.Ф. Гелстий [и др.] // Доклады РАН. 1998. – Вып. 362 (4). – С. 541–543.
99. Bondarenko V. *Genetic classification of gas hydrates deposits types by geologic-structural criteria* / V. Bondarenko, E. Maksymova, O. Koval // Mining of mineral deposits. – 2013. – P. 115–119.
100. Макогон Ю.Ф. *Газогидраты – дополнительный источник энергии Украины* / Ю.Ф. Макогон // Нефтегазовая и газовая промышленность. – 2010. – №3. – С. 47–51.
101. Dallimore S. *Scientific results from JAPEX / JNOC / GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well* / S. Dallimore, T. Collett, T. Uchida. – Canada: Geological survey of Canada, Bulletin, 1999. – 403 p.
102. Петровская Н.А. *Новое открытие газогидратов в Беринговоморском регионе* / Н.А. Петровская, Е.В. Грецкая // Геология морей и океанов: материалы XVIII Междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии, 16–20 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – Т. II. – С. 86–87.
103. Юркова Р.М. *Абиогенные источники углеводородных флюидов для формирования залежей нефти и газогидратов в Охотском море* / Р.М. Юркова, Б.И. Воронин // Геология морей и океанов: материалы XVIII Междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии, 16–20 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – Т. II. – С. 120–122.
104. Дмитриевский А.Н. *Формирование и динамика энергоактивных зон в геологической среде* / А.Н. Дмитриевский, И.А. Володин // Доклады РАН. – 2006. – Т. 411. – №3. – С. 395–399.
105. Равдоникас О.В. *Флюидогеодинамика и нефтегазоносность северо-восточной окраины Аши* / О.В. Равдоникас // Объясн. записка к карте. – Хабаровск: ДВО АН СССР, 1990. – С. 33–38.
106. Обжиров А.И. *Миграция углеводородов из недр к поверхности и формирование нефтегазовых залежей и газогидратов в Охотском море в период сейсмотектонических активизаций* / А.И. Обжиров // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ и их парагенезы. – М.: ГЕОС, 2008. – С. 359–362.
107. Hoffman Doug L. *The resilient Earth: science, global warming and future of humanity* / Doug L. Hoffman, A. Simmons // USA: Booksurge Publishing, 2008. – 404 p.
108. Пат. №94671 на корисну модель, Україна. *Способ розробки морських газогідратних покладів* / Бондаренко В.І., Максимова Е.О., Сай К.С., Овчинников М.ІІ., Ганушвич К.А.; заявник і власник патенту Державний ВНЗ «НГУ». №u201406104. – опубл. 25.11.2014. Бюл. №22.
109. Vysniauskas A.A. *Kinetic study of methane hydrate formation* / A. Vysniauskas, P.R. Bichnoi // 1Y Canadian Permalrast Conference. Calgary, 1981. – P. 299–304.
110. Vysniaukas A.A. *Kinetic study of methane hydrate formation* / A. Vysniauskas, P.R. Bichnoi // Chem. Eng. Sci. – 1983. – V. 38. – P. 1061–1072.
111. Клименко В.В. *Молекулярно-коагуляционный механизм образования газовых гидратов при аккумуляции холода* / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры. – 1994. – №1–2. – С. 34–39.
112. Нестеров А.Н. *Установка для изучения кинетики образования гидратов газов методом светорассеяния* / А.Н. Нестеров, В.В. Феклистов // Приборы и техника эксперимента. – 1999. – №2. – С. 133–137.
113. Мельников В.Н. *Показатель преломления газовых гидратов* / В.Н. Мельников, А.Н. Нестеров, В.В. Феклистов // ЖФХ. – 2001. – Т. 76. – №7. – С. 1318–1323.
114. Скрыпник А.В. *Экспериментальная оценка кинетики образования гидратов диоксида углерода в системе «H₂O + CO₂»* / А.В. Скрыпник, В.В. Клименко // Холодильная техника і технологія. – 2006. – №4 (102). – С. 50–54.
115. De Graauw J. *The mechanism and the rate of hydrate formation* / J. De Graauw, J.J. Rutten // Symposium on Fresh Water from the Sea. – 1970. – №3. – P. 1240–1245.
116. Мелихов И.В. *Наука о кристаллизации на пороге третьего тысячелетия* / И.В. Мелихов, А.М. Кутепов // Теоретические основы химической технологии. – 2001. – Т. 35. – №5. – С. 451–456.
117. Волощук В.М. *Процессы коагуляции в дисперсных системах* / В.М. Волощук, Ю.С. Седунов. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 320 с.
118. Матусевич Л.Н. *Кристаллизация из растворов в химической промышленности* / Матусевич Л.Н. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
119. *Новые методы опреснения воды* / [Кульский Л.А., Чепцов А.С., Князькова Т.Ф., Кучерук Д.Д.]. – К.: Наукова думка, 1974. – 188 с.
120. А.с. 1189518 СССР, МКИ В08В9/04. *Саморазрушающийся гидратный поршень для очистки полости трубопровода* / Чепцов А.С., Чумаков В.Л., Кострижский О.К. (СССР). – 46310321/23-03; заявл. 15.03.84; опубл. 03.11.85, Бюл. №41.

121. Акулов Н.С. *Основы химической динамики* / Акулов Н.С. – М.: МГУ, 1940. – 96 с.
122. Клименко В.В. *Кинетика образования и роста газовых гидратов* / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Наукові записки Кіровоградського державного технічного університету. – 2001. – №2. – С. 87 – 92.
123. Клименко В.В. *Коагуляционная составляющая процесса образования газовых гидратов* / В.В. Клименко, С.В. Лопатенко // Наукові записки Кіровоградського державного технічного університету. – 2002. – №3. – С. 108 – 115.
124. Зонтаг Г. *Коагуляция и устойчивость дисперсных систем* / Г. Зонтаг, К. Штрэнге: пер. с нем. – Л.: Химия, 1973. – 150 с.
125. Ефремов И.Ф. *Периодические коллоидные структуры* / Ефремов И.Ф. – М.: Химия, 1971. – 217 с.
126. Имянитов И.М. О причине возникновения больших потенциалов в процессе замерзания некоторых водных растворов / И.М. Имянитов, Л.С. Мордовина // ДАН СССР. – 1970. – Т. 190. – №3. – С. 632 – 634.
127. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии* / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 386 с.
128. Хироши К. *Возможность использования гептадекасирида трихлорфторметана как материала для аккумулярования тепла* / К. Хироши, К. Жунжиро // Нихон рэйто кёкай ромбунсю. – 1987. – Т. 47. – №1. – С. 27 – 32.
129. Orovetskiy Y.P. *Hot zone of the Earth* / Y.P. Orovetskiy, V.P. Kobalev. – Kiev: Naukova dumka, 2006. – 310 p.
130. Van Genuchten M. Th. *A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils* / M. Th. Van Genuchten // Soil science society of America journal. – 1980. – Vol. 44. – P. 892 – 898.
131. Пат. №68780 Україна. *Способ виробництва гідратів попутного нафтового газу з метою їх транспортування і зберігання* / Педченко Л.О., Педченко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – №U201111388. – опубл. 10.04.2012. – Бюл. №7. – 2012.
132. Zhong D.L. *Natural gas hydrate and growth on suspended water droplet* / D.L. Zhong, D.P. Liu, Z.M. Wu [et al.] // Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). – Vancouver, British Columbia, Canada. – July 6 – 10, 2008. – 11 p.
133. Gumerov N.A. *Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation* / N.A. Gumerov, G.L. Chahine // 8th International Offshore and Polar Engineering Conference. – Montréal, Canada. – May 24 – 29, 1998. – P. 2 – 11.
134. Welander P. *Designing and optimizing gas liquid reactions for environmental processes / chemical reactions / heat transfer* / P. Welander, T.L. Vincent // Brochure from Exhibition at the Chem. Show. – New York, USA, 1999.
135. Brown T.D. *Rapid gas hydrate formation processes: Will they work?* / T.D. Brown, C.E. Taylor, M.P. Bernardo // Energies. 2010. – Vol. 3. – P. 1154 – 1175.
136. Mori Y.H. *Mass transport across clathrate hydrate films – A capillary permeation model* / Y.H. Mori, T. Mochizuki // Chem. Eng. Sci. – 1997. – Vol. 52. – P. 3613 – 3616.
137. Kobayashi I. *Microscopic observations of clathrate-hydrate films formed at liquid / liquid interfaces / Morphology of hydrate films* / I. Kobayashi, Y. Ito, Y.H. Mori // Chem. Eng. Sci. – 2001. – Vol. 56. – P. 4331 – 4338.
138. Servio P. *Morphology of methane and carbon dioxide hydrates formed from water droplets* / P. Servio, P. Englezos // AIChE J. – 2003. – Vol. 49. – P. 269 – 276.
139. Lee J.D. *Methane-ethane and methane-propane hydrate formation and decomposition on water droplets* / J.D. Lee, R. Susilo, P. Englezos // Chem. Eng. Sci. – 2005. – Vol. 60. – P. 4203 – 4212.
140. Sloan E.D. *Clathrate hydrates of natural gases* / E.D. Sloan, C. Koh // USA: CRC Press, Taylor & Francis Group. – LLC: Boca Raton, FL, 2008. – 758 p.
141. Taylor C.E. *Advances in the study of gas hydrates* / C.E. Taylor, J.T. Kwan // Kluwer Academic. – Plenum Publishers. – New York, USA, 2004.
142. Chacin M.C.G. *Phenomenological modeling of hydrate formation and dissociation in advances in the study of gas hydrates* / M.C.G. Chacin, R.G. Hughes, F. Civan, C.E. Taylor // Kluwer Academic. – Plenum Publishers. – New York, USA, 2004. – P. 27 – 38.
143. Taylor C.E. *Methane hydrate research at NETL: Research to make methane production from hydrates a reality* / C.E. Taylor, D.D. Link, N. English // J. Pet. Sci. Engineering. – 2007. – Vol. 56. – P. 186 – 191.
144. Соколов Е.Я. *Струйные аппараты* / Е.Я. Соколов, Н.М. Зингер. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
145. Лямаев Б.Ф. *Гидроструйные насосы и установки* / Лямаев Б.Ф. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1988. – 256 с.

146. Стахов Е.А. *Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов* / Стахов Е.А. – Л.: Недра, 1983. – 263 с.
147. Lara P. *Onset of air entrainment for a water jet impinging vertically on a water surface* / P. Lara // Chem. Eng. Sci. – 1979. – Vol. 34. – P. 1164 – 1165.
148. Дужий А.Б. *Исследование процесса инжекции газа свободными жидкими струями в кожухотрубном струйно-инжекционном абсорбере для производства пищевых продуктов*: дис. канд. техн. наук / А.Б. Дужий. – С.-П., 2001. – 138 с.
149. Mc Keogh E.J. *Air entrainment rate and diffusion pattern of plunging liquid jets* / E.J. Mc Keogh, D.A. Ervine // Chem. Eng. Sci. – 1981. – Vol. 36. – №7. – P. 1161 – 1172.
150. Mc Keogh E.J. *Air retained in pool by plunging water jet* / E.J. Mc Keogh, E.M. Elsayy // Journ. Hydr. Div. – 1980. – Vol. 10. – P. 1577 – 1593.
151. Van De Sande E. *Eintragen von Luft in eine Flüssigkeit durch einen Wasserstrahl* / E. Van De Sande, J.M. Smith // Chem. Ing. Techn. – 1972. – Vol. 44. – P. 1177 – 1183.
152. Van De Sande E. *A note on the large scale turbulence characteristics of a submerged water jet* / E. Van De Sande, Y. Cordemans // Trans. Inst. Chem. Eng. – 1973. – Vol. 51. – P. 247 – 258.
153. Van De Sande E. *Surface entrainment of air by high velocity water jets* / Van De Sande E., J.M. Smith // Chem. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 28. – P. 1161 – 1168.
154. Van De Sande E. *Jet break-up and air entrainment by low velocity turbulent water jets* / E. Van De Sande, J.M. Smith // Chem. Eng. Sci. – 1976. – Vol. 31. – P. 219 – 224.
155. Ибрагимов С.Х. *Струйный сатуратор для газирования напитков из молочной сыворотки* / С.Х. Ибрагимов, В.Н. Лепилин, В.Б. Тишин [и др.] // Цельномолочная промышленность. – 1982. – № 9. – С. 14 – 16.
156. Прохорчик И.П. *Интенсификация процесса инжекции воздуха свободными струями жидкости в кожухотрубных струйно-инжекционных аппаратах*: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук / И.П. Прохорчик. – ЛТИХП, 1989. – 16 с.
157. Яблокова М.А. *Аппараты с инжектированием и диспергированием газа турбулентными струями жидкости*: дис. ... доктора техн. наук / М.А. Яблокова. – С.-П., 1995. – 384 с.
158. Bin A.K. *Gas entrainment by plunging liquid jet* / A.K. Bin // Chem. Eng. Sci. 1993. №48. – P. 3585 – 3630.
159. Bonetto F. *The analysis of a plunging liquid jet the air entrainment process* / F. Bonetto, D. Drew, R.T.Jr. Lachey // Chem. Eng. Communication. – 1994. – Vol. 130. – P. 11 – 29.
160. Tojo K. *Oxygen transfer in the jet mixers* / K. Tojo, K. Miyanami // Chem. Eng. Journal. – 1982. – Vol. 24. – №1. – P. 89 – 97.
161. Chaudhari R.V. *Novel gas-liquid-solid reactors* / R.V. Chaudhari, Y.T. Shah, M.R. Foster // Catal. Rev.-Sci. Eng. – 1986. – Vol. 28 (4). – P. 431 – 518.
162. Cummings P.D. *Air entrainment in the developing flow region of plunging jets* / P.D. Cummings, H. Chanson // ASM E J. of Fluids Eng. – 1997. – Part 1. – Vol. 119. – P. 597 – 602.
163. Giborowski J. *Badanie efektu napowietrzania swobodnych strumieni cieczy* / J. Giborowski, A. Bin // Ing. Chem. – 1972. – Vol. II. – №4. – P. 557 – 576.
164. Burgess J.M. *A note on the plunging liquid reactor* / J.M. Burgess, N.A. Molloy, M.J. Mc Carthy // Chem. Eng. Sei. – 1972. – Vol. 27. – №2. – P. 442 – 445.
165. Ohkawa A. *Gas holdup in downflow bubble columns with gas entrainment by a liquid jet* / A. Ohkawa, Y. Shiokawa, N. Sakai // J. Chem. Eng. Jap. – 1985. – Vol. 18. – №9. – P. 172 – 174.
166. Ohkawa A. *Effect of nozzle length on gas entrainment characteristics of vertical liquid jet* / A. Ohkawa, D. Kusabiraki, N. Sakai // J. Chem. Eng. Jap. – 1987. – Vol. 20. – №3. – P. 295 – 300.
167. Ohyama V. *Air entrainment phenomena by issuing jets* / V. Ohyama, V. Takashima, H. Idemura // J. Chem. Eng. Jap. – 1985. – Vol. 19. – P. 344 – 348.
168. *Dispersion of a gas by a liquid-jet ejector* / T. Otake, S. Tone, R. Kuboi [et al.] // Int. Chem. Eng. – 1981. – Vol. 21. – №1. – P. 72 – 80.
169. Kumagai M. *Effects of kinematics viscosity and surface tension on gas entrainment rate of an impinging liquid jet* / M. Kumagai, K. Endon // Journ. of Chem. Eng. Jap. – 1982. – Vol. 15. – №6. – P. 427 – 433.
170. Mork M. *Hydrate formation rate in a continuous stirred tank reactor: experimental results and bubble-to-crystal model* / M. Mork, J.S. Gudmundsson // Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrates, May, 19 – 23, 2002. – Yokohama, Japan, 2009. – P. 6.

171. Mullin J.W. *Crystallization* / Mullin J.W. -- Butterworth-Heinemann, 1993. – P. 885 – 900.
172. Skovborg P. *A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates* / P. Skovborg, P. Rasmussen // Chem. Eng. Sci. – 1994 – Vol. 49. – P. 1131 – 1134.
173. Makogon Y.F. *Hydrates of hydrocarbons* / Makogon Y.F. – Penn Well Books: Tulsa, 1997. – 504 p.
174. Perry R.H. *Perry's chemical engineer's handbook* / R.H. Perry, D. Green. – [6th ed.]. – Singapore: McGraw-Hill, Book Co, 1985. – 367 p.
175. Нестеров А.Н. *Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ*: дис. ... доктора хим. наук / Нестеров А.Н. – ИКЗ СО РАН, Тюмень, 2006. – 254 с.
176. *A third-surface effect on hydrate formation* / S.B. Cha, H. Ouar, T.R. Wildeman [et al.] // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92. – P. 6492 – 6494.
177. *The strength and rheology of methane clathrate hydrate* / W.B. Durham, S.H. Kirby, L.A. Stern [et al.] // Journal of Geophysical Research. – 2003. – Vol. 108. – №B4. – P. 4 – 11.
178. Helgerud M.B. *Wave speeds in gas hydrate and sediments containing gas hydrate: a laboratory and modeling study*: Ph.D. thesis / Helgerud M.B. – Stanford, Calif: Stanford Univ. Press, 2001. – 167 p.
179. *Инженерная гляциология*: [под общ. ред. Г.К. Тушинского]. – М.: МГУ, 1971. – 207 с.
180. Вайсберг И.С. *Выбор параметров и создание виброуплотнителей для строительства снеголедяных дорожных покрытий* / И.С. Вайсберг – Красноярск, 1982. – 48 с.
181. Economides M.J. *Compressed natural gas (CNG): an alternative to liquefied natural gas (LNG)* / M.J. Economides, Kai Sun, G.U. Subero // Journal SPE Production & Operations. – 2006. – Vol. 21(2). – P. 318 – 324.
182. *Инженерия геологія. Механіка ґрунтів, основи та фундаменти: підруч.* / [М.Л. Зоценко, В.І. Коваленко, А.В. Яковлев та ін.]. – Полтава: ПолтНТУ, 2004. – 568 с.
183. Ширковский А.И. *Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*: учебн. для вузов / Ширковский А.И. – М.: Недра, 1979. – С. 150 – 167.
184. *Результаты первых экспериментальных определений теплот разложения гидратов природного газа* / Н.В. Черский, А.Г. Гройсман, Л.М. Никитина [и др.] // Доклады АН СССР. – 1982. – Т. 265. – №1. – С. 185 – 189.
185. Якушев В.С. *Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне* / Якушев В.С. – М.: ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.
186. *Gas hydrate growth morphology outside of horizontal heat transfer tube* / Y. Xiea, K. Guo, D. Liang [et al.] // J. Crystal Growth. – 2005. – Vol. 276. – P. 253 – 264.
187. Мусаев Р.М. *Изучение изменения энтальпии системы газ–вода при образовании одной твердой фазы – гидратов* / Р.М. Мусаев // Труды Всесоюз. НИ проектного института по подготовке к транспортировке и переработке природного газа. – 1977. – №4. – С. 42 – 48.
188. Carrol J.J. *Natural gas hydrates* / Carrol J.J. – [2nd ed.]. – Burlington (USA): Elsevier Inc, 2009. – 277 p.
189. Гройсман А.Г. *Термофизические свойства газовых гидратов* / Гройсман А.Г. – Новосибирск: Наука, 1985. – 94 с.
190. *Химическая энциклопедия*: в 5 т. / [ред. Кнунянц И.Л.]. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – 671 с.
191. Freer E.M. *Methane hydrate film growth kinetics* / E.M. Freer, M.S. Selim, E.D. Sloan // Fluid Phase Equilib. – 2001. – Vol. 185. – P. 65 – 75.
192. Sugaya M. *Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state* / M. Sugaya, Y.H. Mori // Chem. Eng. Sci. – 1996. – Vol. 51. – P. 3505 – 3517.
193. Ohmura R. *Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry* / R. Ohmura, S. Kashiwazaki, Y.H. Mori // J. Crystal Growth. – 2000. – Vol. 218. – P. 372 – 380.
194. *NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO₂ sequestration technology* / S. Hirai, Y. Tabe, K. Kuwano [et al.] // Ann. NY Academy Sci. – 2000. – Vol. 912. – P. 246 – 253.
195. Макогон Ю.Ф. *Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование* / Ю.Ф. Макогон. – М.: Недра, 1985. – 232 с.
196. *Kinetics of formation of methane end ethane gas hydrates* / P. Englezos, N. Kalogerakis, P.D. Dholabhai [et al.] // Chem. Eng. Sci. – 1987. – Vol. 42. – P. 2647 – 2658.
197. Vysniauskas A. *A kinetic study of methane hydrate formation* / A. Vysniauskas, P. R. Bichnoi // Chem. Eng. Sci. – 1983. – Vol. 38. – P. 1061 – 1072.
198. Gaillard C. *Investigation of methane hydrate formation in a recirculating flow loop: modeling of the kinetics and tests of efficiency of chemical additives on hydrate inhibition* / C. Gaillard, J.P. Monfort,

- J.L. Peytavy // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. – 1999. – Vol. 54. – P. 365 – 374.
199. *Kinetics of gas hydrate formation and tests of efficiency of kinetic inhibitors, experimental and theoretical approaches* / J.P. Monfort, L. Jussaume, T. El Hafaia [et al.] // *Annals of the New York Academy of Sci.* – 2000. – Vol. 912. – P. 753 – 765.
200. *A new experimental set-up for the characterization in situ of methane hydrate formation* / J.M. Herri, F. Gruy, M. Cournil [et al.] // 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates Proceedings: June 2 – 6, 1996. – Toulouse, France, 1996.
201. *Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing* / J.M. Herri, J.S. Pic, F. Gruy [et al.] // *AIChE Journal*. – 1999. – Vol. 45. – P. 590 – 602.
202. Varaminian F. *The role of heat transfer in kinetics of hydrate formation* / F. Varaminian // Proceedings of The Fourth International Conference on Gas Hydrates: May 19 – 23, 2002. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 5.
203. Englezos P. *Clathrate hydrates* / P. Englezos // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – Vol. 32. – P. 1251 – 1274.
204. *Laboratory analysis of naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf Mexico* / D.W. Davidson, S.K. Garg, S.R. Gough [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – Vol. 50. – P. 619 – 623.
205. Handa Y.P. *Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrates of xenon and krypton* / Y.P. Handa // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1986. – Vol. 18. – P. 891 – 902.
206. Якушев В.С. *Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах* / В.С. Якушев // ЭИ ВНИИГазпрома, сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – 1988. – №4. – С. 11 – 14.
207. Якушев В.С. *Особенности существования газовых гидратов в породах при отрицательных температурах* / В.С. Якушев, В.А. Истомин // *Геохимия*. – 1990. – №6. – С. 899 – 903.
208. Истомин В.А. *О возможности перегрева гидратов природных газов и других водосодержащих кристаллических структур* / В.А. Истомин // *ЖФХ*. – 1999. – Т. 73. – №11. – С. 2091 – 2095.
209. *In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate* / S. Takeya, W. Shimada, Y. Kamata [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – Vol. 105. – P. 9756 – 9759.
210. *Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate* / S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida [et al.] // *J. Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 237. – P. 379 – 382.
211. *In situ Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point* / T. Komai, S. Kang, J. Yoon [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 8062 – 8068.
212. Hori A. *Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method* / A. Hori, T. Hondoh // *Can. J. Phys.* – 2003. – Vol. 81. – P. 251 – 259.
213. *Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate* / W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. – P. 5802 – 5807.
214. *Mechanism of self-preservation during dissociation of methane clathrate hydrate* / W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata [et al.] // *Proceed. 5th Intern. Conf. on gas hydrates: June 13 – 16, 2005.* – Trondheim, Norway, 2005. – Vol. 1. – P. 208 – 212.
215. Stern L.A. *Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, and the associated superheating of water ice* / L.A. Stern, S.H. Kirby, W.B. Durham. – *Science*, 1996. – P. 1843 – 1848.
216. Levik O.I. *Thermophysical and compositional properties of natural gas hydrate*: Dr. Ing. Thesis / O.I. Levik. – Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, NTNU, Trondheim, 2000. – 164 p.
217. Пат. №97296 Україна. *Спосіб видобування і підготовки природного газу* / Клименко В.В., Педченко М.М., Зоценко М.Л., Педченко Л.О.; заявник і власник патенту ПолтНТУ. – №а201004097. – опубл. 25.01.2012. – Бюл. №2.
218. Пат. №97411 на корисну модель, Україна. *Установка для підготовки природного газу* / Клименко В.В., Педченко М.М., Зоценко М.Л., Педченко Л.О.; заявник і власник патенту ПолтНТУ. – №а201004094. – опубл. 10.02.2012. – Бюл. №3.
219. Пат. №90857 на корисну модель, Україна. *Спосіб розробки морських газогідратних покладів* / Педченко Л.О., Педченко Н.М., Педченко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – №u201400540. – опубл. 10.06.2014. – Бюл. №11.
220. Пат. №92206 на корисну модель, Україна. *Спосіб видобування і транспортування природного газу газових і газогідратних морських родовищ* / Педченко Л.О., Педченко Н.М., Педче-

- нко М.М.; заявник і власник патенту Педченко М.М. – №u2014 00505. – опубл. 11.08.2014. – Бюл. №15.
221. Khokhar A.A. *Storage properties of natural gas hydrates*: Dr. Ing. Thesis / A.A. Khokhar. – Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, NTNU, Trondheim, October, 1998. – P. 62 – 65.
222. Чураев Н.В. *Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах* / Чураев Н.В. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
223. Гройсман А.Г. *Теплофизические свойства газовых гидратов* / Гройсман А.Г. – Новосибирск: Наука, 1985. – 94 с.
224. Якушев В.С. *Особенности массообмена в дисперсных породах при гидратообразовании* / В.С. Якушев // Природные и техногенные гидраты: сб. науч. трудов ВНИИ природных газов (ВНИИГаз). – М., 1990. – С. 174 – 187.
225. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane-saturated sediments / E.M. Chuvilin, E.V. Kozlova, N.A. Makhonina [et al.] // Proceed. 8th Intern. Conf. on permafrost: July 21 – 25, 2003. – Zurich, Switzerland, 2003. – Vol. I. – P. 145 – 150.
226. Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate / E.M. Chuvilin, N.A. Makhonina, O.A. Titenskaya [et al.] // Proceed. 4th Intern. Conf. on gas hydrates: May 19 – 23, 2002. – Yokohama, Japan, 2002. – Vol. 2. – P. 734 – 739.
227. Хасанов М.К. *Особенности образования газогидратов при нагнетании холодного газа в пористую среду, насыщенную газом и водой* / М.К. Хасанов, И.К. Гималтдинов, М.В. Столповский // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – Т. 44. – №2. – С. 1 – 8.
228. Шагапов В.Ш. *Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инжекции холодного газа* / В.Ш. Шагапов, М.К. Хасанов, Н.Г. Мусакаев // Прикл. мех. и техн. физика. – 2008. – Т. 49. – №3. – С. 127 – 132.
229. Гумеров Н.А. *Автомодельный рост газового гидрата, разделяющего газ и жидкость* / Н.А. Гумеров // Механика жидкости и газа. – 1992. – №5. – С. 68 – 78.
230. *Современное состояние газогидратных технологий* / [Якушев В.С., Герасимов Ю.А., Кwon В.Г. Истомин В.А.]. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.
231. Chang S. *Comparing exploitation and transportation technologies for monetisation of offshore stranded gas* / S. Chang // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition: April 17 – 19, 2001. – Indonesia, Jakarta, 2001. – P. 7.
232. Carroll J.J. *A model for the solubility of light hydrocarbons in water and aqueous solutions of alkanolamines* / J.J. Carroll, A.E. Mather // Chem. Eng. Sci. – 1997. – Vol. 52. – P. 545 – 552.
233. Patent №3,888,434, U.S. *Method of pipeline transportation of natural gas* / Chersky N.V. – 1975. – 5 p.
234. Hao W. Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes / W. Hao, J. Wang, Sh. Fan // Energy Conversion and Management. – 2008. – Vol. 49. – P. 2546 – 2553.
235. Patent №172080, Norwegian. *Method and Equipment for Production of Gas Hydrates* / Gudmundsson J-S. – 1990.
236. Istomin V.A. *On possibility of superheating of natural gas hydrate and other aqueous crystalline structures* / V.A. Istomin // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1999. – Vol. 73(11). – P. 1888 – 1890.
237. Patent №W09,301,153, Norwegian. *Method of receipt of gas hydrates with the purpose of storage and transporting of gas* / Gudmundsson J.S. – 1993.
238. Patent №5,536,893, U.S. *Method for production of gas hydrates for transportation and storage* / Gudmundsson J.S. – 1996.
239. Rodgers R.E. Gas hydrate storage process for natural gas / R.E. Rodgers, Y. Zbong, R. Arunkumar [et al.]. – GasTIPS, 2005. – P. 14 – 18.
240. Gudmundsson J.S. *Hydrate non-pipeline technology for transport of natural gas* / J.S. Gudmundsson, O.F.Graff [electronic resources]. – http://www.igu.org/html/wgc2003/WGCffiles/10056_1046347297_14776_1.pdf.
241. Patent №5,941,096, U.S. *Method of oil and gas transportation* / Gudmundsson J.S. – 1999.
242. Смирнов Л.Ф. *Технологическое использование газовых гидратов* / Л.Ф. Смирнов // Природные и техногенные газовые гидраты. – М.: ООО «ВНИИГАЗ», 1990. – С. 127 – 166.
243. Yakushev V. *Gas-hydrates selfpreservation effect* / V. Yakushev, V. Istomin // In Proc. IPC-91 Symp. Sapporo: September, 1991. – P. 136 – 140.
244. Dawe R.A. *Hydrate technology for transporting natural gas* / R.A. Dawe, M.S. Thomas, M. Kromah // Engineering Journal of the University of Qatar. – 2003. – Vol. 16. – P. 11 – 18.
245. Marongiu-Porcu M. *The economics of compressed natural gas sea transport* / Matteo Marongiu-Porcu, Xiuli Wang, Michael J. Economides // Russian Oil & Gas Technical Conference and Ex-

- hibition held in Moscow: October 28 – 30, 2008. – Russia, 2008.
246. Gudmundsson J.S. *Storing natural gas as frozen hydrate* / J.S. Gudmundsson, M. Parlactuna, A.A. Khokhar // SPE Production & Facilities. – 1994. – №1. – P. 69 – 73.
247. Gudmundsson J.S. *Natural gas hydrate an alternative to liquified natural gas* / J.S. Gudmundsson, A. Borrehaug [electronic resources]. – <http://www.ipt.unit.no/~jsg/forskning/hydrater>.
248. Kanda H. *Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets* / H. Kanda // 23rd World Gas Conference. – Amsterdam, 2006.
249. Holder G. *Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates*. / G. Holder, S. Zetts, N. Pradhan // Reviews in Chemical Engineering. – 1988. – V. 5. – 70 p.
250. Зацепина Г.Л. *Физические свойства и структура воды* / Зацепина Г.Л. – М.: МГУ, 1998. – 185 с.
251. Дегтярев Б.В. *Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах* / Б.В. Дегтярев, Э.Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1976. – 198 с.
252. *Использование попутного газа в России: отчет РФС по энергетике* / [электронный ресурс] // Всемирный банк. – 2007. – 166 с. http://www.cenef.ru/files/FINAL_EE_rus.pdf.
253. Chang S. *Comparing exploitation and transportation technologies for monetisation of offshore stranded gas* / S. Chang // SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition: Indonesia, Jakarta, April 17 – 19, 2001.
254. *Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change: impacts, adaptation and vulnerability* / M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof [et al.]. – Cambridge, United Kingdom and New York, USA: Cambridge University Press, 2007.
255. Литвиненко А.С. *Метан угольных месторождений как альтернативный источник топлива* / А.С. Литвиненко, Л.Н. Таранюк // Электронный журнал энергосервисной компании «Экологические системы». – 2006. – №1. – С. 1 – 3.
256. Конарев В.В. *Метан угольных месторождений – пора заняться им всерьез* / В.В. Конарев // Уголь Украины. – 2000. – №2. – С. 3 – 7.
257. Булат А.Ф. *Направления энерготехнологической переработки метана угольных месторождений* / А.Ф. Булат, И.Ф. Чемерис // Геотехническая механика. – Вып. 32. – С. 67 – 74.
258. *Извлечение шахтного метана и защита окружающей среды* / С.В. Кузаря, И.Д. Дрозник, Ю.С. Кафтан [и др.] // Уголь Украины. – 2005. – №6. – С. 13 – 15.
259. *BP Statistical review of world energy: report* / The Editor BP Statistical Review of World Energy BP p.l.c., 1 St James's Square. – June 2013. – London SW1Y 4PD, UK.
260. *Энергетика: история, настоящее и будущее. От огня и воды к электричеству* / [Бондаренко В.И., Варламов Г.Б., Вольчин И.А. и др.]. – Ин-т угольных энерготехнологий НАН и Минтопливэнерго Украины. – К.: ООО «Редакция «Энергетика: история, настоящее и будущее», 2011. – 264 с.
261. Ovchynnikov M. *Methodology of gas hydrates formation from gaseous mixtures of various compositions* / M. Ovchynnikov, K. Ganushevych, K. Sai // Mining of mineral deposits: annual scientific-technical collection. – Netherlands: CRC Press/Balkema, 2013. – P. 203 – 205.
262. *Scientific bases of methods and technologies of gas hydrates deposits underground mining* / V. Bondarenko, E. Maksymova, K. Ganushevych, K. Sai [et al.] // 23 World Mining Congress: materials of the conference, August 11 – 15, 2013. – Montréal, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2013. – P. 80.
263. Sloan E.D. *Clathrate hydrates of natural gases* / E.D. Sloan, C. Koh. – [3rd Edition]. – CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, FL. – 2008. – 752 p.
264. Taylor C.E. *Advances in the study of gas hydrates* / C.E. Taylor, J.T. Kwan. – New York, USA: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004. – 254 p.
265. *Получение искусственных газовых гидратов из метановоздушной смеси дегазационных скважин: отчет о НИР №АД-404/27577 ДС / НИИ горных проблем АИН Украины; рук. В.И. Бондаренко. – Д., 2013. – 48 с.*
266. Russell W.J. *On the action exerted by certain metals and other substances on a photographic plate* / W.J. Russell // Proceedings of the Royal Society. – 1897. – Vol. 61, 424. – P. 424 – 433.
267. Митрофанов В.В. *О природе эффекта Рассела* / В.В. Митрофанов, В.И. Соколов // Физика твердого тела. – 1974. – Т. 16. – №8. – С. 24 – 35.
268. Классен В.И. *Вода и магнит* / Классен В.И. – М.: Наука, 1973. – 100 с.
269. Бучаченко А.Л. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях* / Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. – Новосибирск: Наука, 1978. – 183 с.

270. Духанин Г.П. *Термодинамические расчеты химических реакций*: учеб. пособие для вузов / Г.П. Духанин, В.А. Козловцев В.А. – Волгоград: ВолгГТУ, 2010. – 96 с.
271. Ключников Н.Г. *Неорганический синтез*: учеб. пособие / Н.Г. Ключников. – 2-е изд., перераб. – М.: Просвещение, 1988. – 240 с.
272. Champe P. *Lippincott's illustrated reviews: biochemistry* / Champe P., Harvey R., Ferrier D. – Philadelphia, 2005. – 534 p.
273. Кисловский Л.Д. *Метастабильные структуры в водных растворах* / Л.Д. Кисловский, В.В. Пучков // Вопросы теории магнитной обработки воды и водных систем: сб. науч. тр. ЦНИИ ИТИЦМ, 1971. – С. 25 – 31.
274. Овчинніков М.П. *Утилізація шахтного метану дегазаційних свердловин та його транспортування у твердому стані* / М.П. Овчинніков, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // Геотехнічна механіка. – 2014. – №115. – С. 131 – 140.
275. Харионовский В.В. *Конструктивная надежность магистральных трубопроводов в эксплуатации* / В.В. Харионовский // Строительство трубопроводов. – 1992. – №3. – С. 14 – 16.
276. Бородавкин П.П. *Прочность магистральных трубопроводов* / П.П. Бородавкин, А.М. Синюков. – М.: Недра, 1984. – 245 с.
277. *Механическое поведение материалов при различных видах нагружения* / [Трощенко В.Т., Лебедев А.А., Стрижало В.А. и др.] – К.: Логос, 2000. – 571 с.
278. Бойл Дж. *Анализ напряжений в конструкциях при ползучести* / Дж. Бойл, Дж. Спенс. – М.: Мир, 1986. – 360 с.
279. Пошивалов В.П. *Длительная прочность и долговечность элементов конструкций* / В.П. Пошивалов. – К.: Наукова думка, 1992. – 120 с.
280. Довжок Є.М. *Програма освоєння вуглеводневих ресурсів українського сектору Чорного і Азовського морів* / Довжок Є.М., Шпак П.Ф., Ільницький М.К. – К.: УНГІ, 1996. – 235 с.
281. Рицци Л. *Изменения в европейских нормах для трубопроводов* / Л. Рицци, Н. Паголе // Строительство трубопроводов. – 1995. – №2. – С. 10 – 17.
282. Сергеев В.В. *Проблемы развития трубопроводного производства Украины* / В.В. Сергеев // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – №2. – С. 53 – 55.
283. *Теория образования текстур в металлах и сплавах* / [Вишняков Я.Д., Бабарко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.В.]. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
284. Адамеску Р.А. *Анизотропия физических свойств металлов* / Адамеску Р.А., Гельд П.В., Митюшов Е.А. – М.: Metallurgia, 1985. – 136 с.
285. Березин В.Л. *Проектирование и эксплуатация подводных трубопроводов за рубежом* / В.Л. Березин, Б.И. Ким // Обзорная информационная серия «Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов». – М.: ВНИИОЭНГ, 1986. – 44 с.
286. Левин С.И. *Зарубежный опыт проектирования подводных трубопроводов* / С.И. Левин, Н.И. Петрова. – М.: ВНИИПКтехоргнефтегазстрой, 1986. – 38 с.
287. Бернштейн М.Л. *Структура деформированных металлов* / Бернштейн М.Л. – М.: Metallurgia, 1977. – 432 с.
288. Лелеков В.И. *Прогнозирование надежности трубопроводного транспорта с использованием масштабного фактора* / В.И. Лелеков // Энергосбережение и водоподготовка. – 2000. – №1. – С. 4 – 7.
289. Екобори Т. *Научные основы прочности и разрушения материалов*: пер. с яп. / Екобори Т. – К.: Наукова думка. – 1978. – 352 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

Таблиця А.1. Результати експерименту з визначення швидкості гідратоутворення при використанні струминого апарата з вільним падаючим струменем

№ з/п	Тиск газу в балоні, МПа			Тривалість експерименту, с	Тиск води на зрізі насадки, МПа
	$P_{поч}$	$P_{кін}$	ΔP		
1	5,68	5,25	0,43	421	0,45
2	5,73	5,23	0,50	404	0,80
3	5,71	5,09	0,62	360	1,20
4	5,61	4,95	0,66	394	1,55
5	5,54	4,64	0,90	380	1,80
6	5,47	4,77	0,70	239	2,05
7	5,74	4,58	1,16	328	2,40
8	5,66	4,37	1,29	340	2,70
9	5,48	4,09	1,39	283	3,10
10	5,73	4,59	1,14	211	3,30
11	5,78	4,68	1,10	198	3,60

Таблиця А.2. Розрахунок витрати газу

№ з/п	Падіння тиску газу в балоні ΔP , МПа	Тривалість експерименту, с	Витрата газу		
			$\text{м}^3/\text{с}, \cdot 10^{-4}$	моль/с	л/хв
1	0,43	421	1,010	0,0045	6,0624
2	0,50	404	1,230	0,0055	7,3810
3	0,62	360	1,729	0,0077	10,3788
4	0,66	394	1,687	0,0075	10,1255
5	0,90	380	2,362	0,0105	14,1727
6	0,70	239	2,934	0,0131	17,6063
7	1,16	328	3,534	0,0158	21,2056
8	1,29	340	3,800	0,0170	22,8023
9	1,39	283	4,898	0,0219	29,3880
10	1,14	211	5,383	0,0240	32,2969
11	1,10	198	5,534	0,0247	33,2049

ДОДАТОК А

Таблиця А.3. Розрахунок коефіцієнта інжекції

№ з/п	Тиск води P , МПа	Коефіцієнт витрати насадки, μ_n	Швидкість рідини v_{pn} , м/с	Площа перерізу сопла ω_n , м ² , $\cdot 10^{-6}$	Витрата води $Q_{води}$, м ³ /с, $\cdot 10^{-5}$	Інжекційна здатність струменю (витрата газу) Q , м ³ /с, $\cdot 10^{-4}$	Коефіцієнт інжекції, i
1	0,45	0,82	24,60	1,7663	4,3	1,5	3,397
2	0,80	0,82	32,80	1,7663	5,8	3,5	6,040
3	1,20	0,82	40,17	1,7663	7,1	6,4	9,059
4	1,55	0,82	45,66	1,7663	8,1	9,4	11,702
5	1,80	0,82	49,20	1,7663	8,7	11,8	13,589
6	2,05	0,82	52,51	1,7663	9,3	14,4	15,476
7	2,40	0,82	56,81	1,7663	10,0	18,2	18,119
8	2,70	0,82	60,26	1,7663	10,6	21,7	20,384
9	3,10	0,82	64,57	1,7663	11,4	26,7	23,403
10	3,30	0,82	66,62	1,7663	11,8	29,3	24,913
11	3,60	0,82	69,58	1,7663	12,3	33,4	27,178

Таблиця А.4. Розрахунок інжекційної здатності струминного апарата

№ з/п	Швидкість води v_{pn} , м/с	Витрата води $Q_{води}$, м ³ /с, $\cdot 10^{-5}$	$R_{експ}$, моль/с	$\Delta C \cdot V_в$, моль	$y = \frac{R}{\Delta C \cdot V_в}$	Інжекційна здатність струменю (витрата газу) Q , м ³ /с, $\cdot 10^{-4}$	Інжекційна здатність струменю на 1 м ³ води в реакторі $\frac{Q_g}{V_{вр}}$, 1/с	$R_{розр}$, моль/с
1	24,60	4,3	0,0045	0,0203	0,2219	1,5	0,0399	0,0039
2	32,80	5,8	0,0055	0,0203	0,2701	3,5	0,0946	0,0053
3	40,17	7,1	0,0077	0,0203	0,3798	6,4	0,1737	0,0073
4	45,65	8,1	0,0075	0,0203	0,3706	9,4	0,2550	0,0093
5	49,20	8,7	0,0105	0,0203	0,5187	11,8	0,3192	0,0110
6	52,50	9,3	0,0131	0,0203	0,6444	14,4	0,3879	0,0127
7	56,81	10,0	0,0158	0,0203	0,7761	18,2	0,4914	0,0153
8	60,25	10,6	0,0170	0,0203	0,8345	21,7	0,5863	0,0177
9	64,56	11,4	0,0219	0,0203	1,0756	26,7	0,7213	0,0211
10	66,61	11,8	0,0240	0,0203	1,1820	29,3	0,7923	0,0229
11	69,57	12,3	0,0247	0,0203	1,2152	33,4	0,9027	0,0257

ДОДАТОК А

Таблиця А.5. Розрахунок розчинності компонентів газової суміші за термобаричних умов експерименту

№ з/п	T , К	P , МПа	T_{np} , °С	P_{np} , Па	φ	H , МПа, $\cdot 10^3$	f , МПа	$x \cdot 10^{-3}$	c_{sol}	c_{eq}	Δc	$V \cdot \Delta c$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	275	4,5	1,444	0,974	0,91	2,381	3,80835	1,599				
2	285,5	4,5	1,499	0,974	0,92	3,173	3,8502	1,213				
3	280	2,4	1,470	0,519	0,98	2,758	2,18736	0,793				
4	275	2,4	1,444	0,51	0,96	2,381	2,14272	0,900				
5	278	3	1,460	0,649	0,95	2,607	2,6505	1,016				
6	282	3	1,481	0,649	0,95	2,909	2,6505	0,911				
7	283	5,5	1,486	1,190	0,9	2,985	4,6035	1,542				
8	286	5,5	1,502	1,190	0,91	3,211	4,65465	1,449				
9	281	2,8	1,475	0,606	0,94	2,834	2,44776	0,864				
10	275	2,8	1,444	0,606	0,97	2,381	2,52588	1,061				
11	283	3,2	1,486	0,692	0,93	2,985	2,76768	0,927				
12	275	3,2	1,444	0,692	0,96	2,381	2,85696	1,200				
13	284	3,6	1,491	0,779	0,93	3,060	3,11364	1,017				
14	278	3,6	1,460	0,779	0,92	2,607	3,08016	1,181				
15	275	1,6	1,444	0,346	0,97	2,381	1,44336	0,606				
16	273	1,6	1,434	0,346	0,97	2,230	1,44336	0,647				
17	275	4,5	0,901	0,922	0,58	1,324	0,1305	0,099				
18	285,5	4,5	0,935	0,922	0,62	2,113	0,1395	0,066				
19	280	2,4	0,917	0,491	0,78	1,699	0,0936	0,055				
20	275	2,4	0,901	0,491	0,76	1,324	0,0912	0,069				
21	278	3	0,911	0,614	0,75	1,549	0,1125	0,073				
22	282	3	0,924	0,614	0,72	1,850	0,108	0,058				
23	283	5,5	0,927	1,127	0,56	1,925	0,154	0,080				
24	286	5,5	0,937	1,127	0,57	2,150	0,15675	0,073				
25	281	2,8	0,921	0,573	0,77	1,775	0,1078	0,061				
26	275	2,8	0,901	0,573	0,76	1,324	0,1064	0,080				
27	283	3,2	0,927	0,656	0,73	1,925	0,1168	0,061				
28	275	3,2	0,901	0,656	0,7	1,324	0,112	0,085				
29	284	3,6	0,930	0,738	0,68	2,000	0,1224	0,061				
30	278	3,6	0,911	0,738	0,66	1,549	0,1188	0,077				
31	275	1,6	0,901	0,327	0,84	1,324	0,0672	0,051				
32	273	1,6	0,894	0,327	0,84	1,174	0,0672	0,057				
33	275	4,5	0,743	1,058	0,39	0,917	0,0351	0,038				
34	285,5	4,5	0,771	1,058	0,43	2,126	0,0387	0,018				
35	280	2,4	0,757	0,564	0,63	1,496	0,03024	0,020				
36	275	2,4	0,743	0,564	0,6	0,917	0,0288	0,031				
37	278	3	0,751	0,705	0,45	1,265	0,027	0,021				

ДОДАТОК А

закінчення табл. А.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
38	282	3	0,762	0,705	0,52	1,726	0,0312	0,018				
39	283	5,5	0,765	1,294	0,4	1,841	0,044	0,024				
40	286	5,5	0,773	1,294	0,38	2,182	0,0418	0,019				
41	281	2,8	0,759	0,658	0,55	1,611	0,0308	0,019				
42	275	2,8	0,743	0,658	0,54	0,917	0,03024	0,033				
43	283	3,2	0,765	0,752	0,55	1,841	0,0352	0,019				
44	275	3,2	0,743	0,752	0,49	0,917	0,03136	0,034				
45	284	3,6	0,767	0,847	0,48	1,955	0,03456	0,018				
46	278	3,6	0,751	0,847	0,45	1,265	0,0324	0,026				
47	275	1,6	0,743	0,376	0,7	0,917	0,0224	0,024				
48	273	1,6	0,738	0,376	0,71	0,683	0,02272	0,033				
49	275	4,5						1,493	82,95		20,073	0,074
50	285,5	4,5						1,132		62,88		0
51	280	2,4						0,741		41,14	5,577	0,021
52	275	2,4						0,841	46,72			0
53	278	3						0,949	52,74		5,494	0,020
54	282	3						0,850		47,25		0
55	283	5,5						1,439	79,92		4,821	0,018
56	286	5,5						1,352		75,11		0
57	281	2,8						0,807		44,82	10,255	0,038
58	275	2,8						0,991	55,07			0
59	283	3,2						0,866		48,09	14,173	0,052
60	275	3,2						1,121	62,26			0
61	284	3,6						0,950		52,75	8,520	0,032
62	278	3,6						1,103	61,27			0
63	275	1,6						0,567		31,49	2,149	0,008
64	273	1,6						0,605	33,63			0

ДОДАТОК А

Таблиця А.6. Розрахункові та експериментальні значення швидкості гідратування

№ з/п	Швидкість гідратування R , моль/с, $\cdot 10^{-2}$		Абсолютне відхилення	Відносне відхилення
	Експеримент	Розрахунок		
1	0,451	0,391	0,060	0,133
2	0,549	0,529	0,020	0,036
3	0,772	0,729	0,043	0,056
4	0,753	0,934	0,181	0,240
5	1,050	1,096	0,046	0,039
6	1,310	1,270	0,040	0,030
7	1,578	1,531	0,047	0,029
8	1,697	1,771	0,074	0,043
9	2,187	2,112	0,075	0,034
10	2,403	2,291	0,112	0,046
11	2,471	2,570	0,099	0,040

ВИЗНАЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ГАЗОГІДРАТНОЇ МАСИ

Таблиця Б.1. Результати експерименту по визначенню реологічних параметрів газогідратної маси (діаметр зразка 0,08 м)

№ з/п	Прикл. сила F , кН	Час, с	Абсол. дефор. Δh , мм	Тиск на зразок σ , МПа	Висота зразка після стиск. $h - \Delta h$, мм	Загальна відносна деформація, $\varepsilon \cdot 10^{-2}$,	Модуль початк. деформ. E_0 , МПа	Модуль тривал. деформ. E_1 , МПа	Коеф. в'язк. η , МПа·с
1	6,0	0	5,9	1,2	118,1	4,76	25,22		
		60	1,1	1,2	117,0	0,93		134,83	1781,1
2	12,0	60	4,7	2,4	112,3	4,02	59,74		
		120	0,7	2,4	111,6	0,62		269,66	3562,3
3	18,0	120	3,8	3,6	107,8	3,41	105,73		
		180	0,5	3,6	107,3	0,46		404,49	5343,4
4	24,0	180	2,4	4,8	104,9	2,24	214,60		
		240	0,3	4,8	104,6	0,29		539,33	7124,5
5	30,0	240	1,7	6,0	102,9	1,63	369,18		
		300	0,3	6,0	102,6	0,29		674,16	8905,6

Таблиця Б.2. Середня швидкість деформації повзучості

№ з/п	Час, с	Середня швидкість деформації повзучості, $\text{м/с} \cdot 10^{-5}$		Відносна похибка
		експеримент	розрахунок	
1	0	7,42	7,43	0,00
2	9	5,11	4,87	0,05
3	18	2,80	3,19	0,14
4	27	2,25	2,09	0,07
5	37	1,13	1,34	0,16
6	46	0,65	0,88	0,18
7	54	0,46	0,59	0,15
8	60	0,37	0,44	0,17

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.3. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у циліндричний зразок діаметром 0,08 м (площа перерізу 0,005 м²) протягом 1 хвилини (перевірка адекватності моделі)

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа·с	Час, с	F, кН	Деформація			F*, кН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	369	674	8905	0	297	0,1604	0,1604	0	460
				60		0,2473		0,0869	

F – сила, що прикладається до зразка гідрату для його формування

F* – сила, необхідна для миттєвого (без прояву деформації повзучості) спресовування газогідратної маси.

Тиск необхідний при миттєвому формуванні – 91,25 МПа

Таблиця Б.4. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у циліндричний зразок діаметром 0,08 м (площа перерізу 0,005 м²) протягом 5 хвилин (перевірка адекватності моделі)

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа·с	Час, с	F, кН	Деформація			F*, кН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	25	135	1781	0	6,0	0,0476	0,0476	0	7,1
				60	6,0	0,056		0,00881	
2	60	270	3562	0	12,0	0,040	0,040	0	14,6
				60	12,0	0,049		0,00877	
3	106	404	5343	0	18,0	0,0338	0,0338	0	22,6
				60	18,0	0,043		0,00874	
4	215	539	7125	0	24,0	0,0223	0,0223	0	33,5
				60	24,0	0,031		0,00878	
5	369	674	8906	0	30,0	0,0162	0,0162	0	46,3
				60	30,0	0,025		0,00878	
Σ				300	30,0	0,204		0,1599	0,04387

Тиск формування зразка протягом 5 хвилин – 5,98 МПа (із силою 30 кН);

$$\varepsilon_0 0,16; \varepsilon_1 = 0,044; \varepsilon = 0,204; \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} = 21,53$$

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.5. Залежність величини осадки газогідратного зразка від величини створюваного ступінчатого навантаження (діаметр зразка 0,08 м)

№ з/п	Величина осадки, h , мм	Тиск, МПа		Абсолютне відхилення, МПа	Відносне відхилення, %
		експеримент	розрахунок		
1	5,9	1,2	1,07	0,13	10,50
2	7,0	1,2	1,32	0,12	9,81
3	11,7	2,4	2,57	0,17	7,06
4	12,4	2,4	2,77	0,37	15,46
5	16,2	3,6	3,92	0,32	8,96
6	16,7	3,6	4,08	0,48	13,35
7	19,1	4,8	4,86	0,06	1,23
8	19,4	4,8	4,96	0,16	3,30
9	21,1	6,0	5,53	0,47	7,83
10	21,4	6,0	5,67	0,37	6,12

Таблиця Б.6. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 1 хвилини

№ з/п	E_0 , МПа	E_1 , МПа	η , МПа с	Час, с	F , МН	Деформація			F^* , кН
						загальна ϵ	миттєва ϵ_0	повзучості ϵ_1	
	369	674	8905	0	10,532	0,1010	0,1010	0	15,97
				60		0,1557		0,0547	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 1 хв, становить 37 МПа.

Тиск формування при миттєвому стискуванні (без прояву деформації повзучості) становить $15,97 / 0,283 = 56,43$ МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.7. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 2 хвилин

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа с	Час, с	F, МН	Деформація			F*, МН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	150	330	4200	0	2,628	0,0620	0,062	0	3,8121
				60		0,0899		0,0279	
2	369	674	8905	0	4,38	0,0420	0,042	0	6,7520
				60		0,0647		0,0227	
Σ				120	4,38	0,1547	0,104	0,0507	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 2 хв, становить 15,48 МПа.

Таблиця Б.8. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 4 хвилин

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа с	Час, с	F, МН	Деформація			F*, МН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	111	269	3562	0	1,183	0,0377	0,0377	0	1,6653
				60		0,0531		0,0154	
2	197	403	5343	0	1,447	0,0260	0,0260	0	2,1474
				60		0,0386		0,0126	
3	283	537	7124	0	1,743	0,0218	0,0218	0	2,6523
				60		0,0332		0,0114	
4	369	674	8905	0	1,971	0,0189	0,0189	0	3,0384
				60		0,0291		0,0102	
Σ				240	1,971	0,1540	0,1044	0,0496	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 4 хв, становить 6,97 МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.9. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 6 хвилин

№ з/п	E_0 , МПа	E_1 , МПа	η , МПа с	Час, с	F , МН	Деформація			F^* , МН
						загальна ϵ	миттєва ϵ_0	повзучості ϵ_1	
1	82	224	2968	0	0,765	0,0330	0,033	0	1,04
				60		0,0449	0,033	0,0119	
2	139	314	4155	0	0,786	0,0200	0,020	0	1,13
				60		0,0288	0,020	0,0088	
3	196	404	5342	0	0,942	0,0170	0,017	0	1,39
				60		0,0252	0,017	0,0082	
4	253	494	6529	0	0,965	0,0140	0,014	0	1,45
				60		0,0203	0,014	0,0068	
5	310	584	7716	0	1,051	0,0120	0,012	0	1,60
				60		0,0183	0,012	0,0063	
6	369	674	8905	0	1,147	0,0110	0,011	0	1,77
				60		0,0170	0,011	0,0060	
Σ				360	1,147	0,1550	0,107	0,0480	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 6 хв, становить 4,05 МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.10 – Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 8 хвилин

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа с	Час, с	F, МН	Деформація			F*, МН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	68	201	2671	0	0,577	0,0300	0,0300	0	0,77
				60		0,0400	0,0300	0,0100	
2	111	268	3561	0	0,596	0,0190	0,0190	0	0,84
				60		0,0268	0,0190	0,0078	
3	154	335	4451	0	0,609	0,0140	0,0140	0	0,89
				60		0,0204	0,0140	0,0064	
4	197	402	5341	0	0,612	0,0110	0,0110	0	0,91
				60		0,0163	0,0110	0,0053	
5	240	469	6231	0	0,624	0,0092	0,0092	0	0,94
				60		0,0139	0,0092	0,0047	
6	283	536	7121	0	0,704	0,0088	0,0088	0	1,07
				60		0,0134	0,0088	0,0046	
7	326	603	8011	0	0,737	0,0080	0,0080	0	1,13
				60		0,0123	0,0080	0,0043	
8	369	670	8901	0	0,772	0,0074	0,0074	0	1,19
				60		0,0114	0,0074	0,0040	
Σ				640	0,772	0,1611	0,1074	0,0471	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 8 хв, становить 2,72 МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.11. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 10 хвилин

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа с	Час, с	F, МН	Деформація			F*, МН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	59	188	2493	0	0,268	0,0161	0,0161	0	0,35
				60		0,0211	0,0161	0,0050	
2	93	242	3205	0	0,381	0,0145	0,0145	0	0,53
				60		0,0200	0,0145	0,0055	
3	127	296	3917	0	0,467	0,0130	0,0130	0	0,66
				60		0,0185	0,0130	0,0055	
4	161	350	4629	0	0,496	0,0109	0,0109	0	0,72
				60		0,0159	0,0109	0,0050	
5	195	404	5341	0	0,532	0,0097	0,0097	0	0,79
				60		0,0143	0,0097	0,0046	
6	230	458	6053	0	0,587	0,0090	0,0090	0	0,88
				60		0,0135	0,0090	0,0045	
7	263	512	6765	0	0,654	0,0088	0,0088	0	0,99
				60		0,0133	0,0088	0,0045	
8	298	565	7477	0	0,724	0,0086	0,0086	0	1,10
				60		0,0131	0,0086	0,0045	
9	331	620	8189	0	0,748	0,0080	0,0080	0	1,14
				60		0,0122	0,0080	0,0042	
10	365	674	8904	0	0,722	0,0070	0,0070	0	1,11
				60		0,0108	0,0070	0,0038	
Σ				600	0,722	0,1520	0,1056	0,0470	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 10 хв, становить 2,55 МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.12. Розрахунок сили, необхідної для формування газогідрату температурою 253 К у блок діаметром 0,6 м (площа перерізу 0,283 м²) протягом 12 хвилин

№ з/п	E ₀ , МПа	E ₁ , МПа	η, МПа с	Час, с	F, МН	Деформація			F*, МН
						загальна ε	миттєва ε ₀	повзучості ε ₁	
1	53	179	2374	0	0,189	0,0126	0,0126	0	0,24
				60		0,0163	0,0126	0,0037	
2	81	224	2969	0	0,266	0,0116	0,0116	0	0,36
				60		0,0157	0,0116	0,0041	
3	110	269	3563	0	0,333	0,0107	0,0107	0	0,47
				60		0,0150	0,0107	0,0043	
4	138	314	4157	0	0,355	0,0091	0,0091	0	0,51
				60		0,0131	0,0091	0,0040	
5	166	359	4751	0	0,418	0,0089	0,0089	0	0,61
				60		0,0130	0,0089	0,0041	
6	194	404	5345	0	0,471	0,0086	0,0086	0	0,70
				60		0,0127	0,0086	0,0041	
7	222	449	5939	0	0,502	0,0080	0,0080	0	0,75
				60		0,0119	0,0080	0,0039	
8	250	494	6533	0	0,537	0,0076	0,0076	0	0,81
				60		0,0114	0,0076	0,0038	
9	278	539	7127	0	0,577	0,0074	0,0074	0	0,87
				60		0,0111	0,0074	0,0038	
10	306	584	7721	0	0,614	0,0071	0,0071	0	0,93
				60		0,0108	0,0071	0,0037	
11	334	629	8315	0	0,642	0,0068	0,0068	0	0,98
				60		0,0104	0,0068	0,0036	
12	364	674	8904	0	0,679	0,0066	0,0066	0	1,04
				60		0,0101	0,0066	0,0035	
Σ						0,1515	0,1050	0,0465	

Тиск, необхідний для формування газогідратного блока протягом 12 хв, становить 2,55 МПа.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.13. Залежність тиску, необхідного для формування газогідратного блока визначеної пористості від часу витримки зусилля

№ з/п	Час витримки зусилля, хв	Сила, необхідна для формування блоків, МПа
1	0	57,20
2	1	37,30
3	2	15,50
4	4	6,90
5	6	4,10
6	8	2,70
7	10	2,62
8	12	2,43

Таблиця Б.14. Порівняння експериментальних і розрахункових реологічних параметрів процесу формування газогідратної маси

№ з/п	Відносна деформація повзучості $\epsilon_1, \cdot 10^{-3}$			Відносна початкова деформація $\epsilon_0, \cdot 10^{-2}$			Тиск, МПа
	експер.	розрах.	відхил.	вкспер.	розрах.	відхил.	
1	9,3	8,81	0,49	4,76	4,76	0	1,2
2	6,2	8,77	2,57	4,02	4,0	0,02	2,4
3	4,6	8,74	4,14	3,41	3,38	0,03	3,6
4	2,9	8,78	5,88	2,24	2,23	0,01	4,8
5	2,9	8,78	5,88	1,63	1,62	0,01	6,0
Σ	25,9	43,87	17,97	16,06	15,99	0,07	

ДОДАТОК Б

Таблиця Б.15. Відносна деформація повзучості

№ з/п	Час, с	Відносна деформація, $\sigma_1, \cdot 10^{-3}$	Середня відносна деформація, $\sigma_1, \cdot 10^{-3}$	Розрахункова відносна деформація, $\sigma_1, \cdot 10^{-3}$	Відхилення, $\sigma_1 - \sigma_{1p}, 10^{-3}$	Відносна похибка, %
1	10	5,5	4,93	4,72	0,21	4,2
2		4,7				
3		0,5				
4		4,5				
5		5,4				
6		4,5				
9	20	7,0	6,65	6,94	0,29	4,4
10		6,6				
11		6,6				
12		6,2				
13		7,5				
14		6,0				
17	30	8,1	7,88	7,98	0,10	1,3
18		8,8				
19		7,6				
20		7,1				
21		8,8				
22		6,9				
25	40	8,7	8,50	8,47	0,03	0,4
26		9,4				
27		8,4				
28		7,7				
29		9,3				
30		7,5				
33	50	9,1	8,83	8,70	0,13	1,5
34		9,8				
35		8,8				
36		8,1				
37		9,5				
38		7,7				
41	60	9,3	9,08	8,81	0,27	3,0
42		9,9				
43		9,0				
44		8,9				
45		9,6				
46		7,8				

ГАЗО ГІДРАТИ

Гідратоутворення та основи розробки газових гідратів

монографія

Під загальною редакцією:
академіка НАН України Г.Г. Півняка,
академіка НАН України Є.І. Крижанівського,
професора, доктора економічних наук В.О. Онищенка

ПІВНЯК Геннадій Григорович
КРИЖАНІВСЬКИЙ Євстахій Іванович
ОНИЩЕНКО Володимир Олександрович
БОНДАРЕНКО Володимир Ілліч
ВИТЯЗЬ Олег Юлійович
ЗОЦЕНКО Микола Леонідович
МАКСИМОВА Елла Олександрівна
САЙ Катерина Сергіївна
ОВЧИННИКОВ Микола Павлович
ГАНУШЕВИЧ Костянтин Анатолійович
ОВЕЦЬКИЙ Сергій Олександрович
ФЕМ'ЯК Ярослав Михайлович
ТРУБЕНКО Олександр Миколайович
МАЗУР Мирослав Павлович
ПОБЕРЕЖНИЙ Любомир Ярославович
ПЕДЧЕНКО Михайло Михайлович
РУБЕЛЬ Вікторія Петрівна
КОШЛАК Ганна Володимирівна
ПЕДЧЕНКО Лариса Олексіївна

Відповідальний за випуск Елла Максимова

Науковий редактор Володимир Бондаренко
Провідний редактор Катерина Сай
Літературний редактор Людмила Шломіна
Художнє оформлення Валентина Пелих

Коректор Людмила Шломіна
Комп'ютерне складання Катерина Сай
та верстка
Оригінал-макет «Літограф»

Формат 70x102/16. Ум. друк. арк. 17,82
Наклад 300 прим. Зам. № 814



Підготовлено до друку у Державному ВНЗ
«Національний гірничий університет»
49005, м. Дніпропетровськ, просп. К.Маркса, 19
Свідцтво про внесення до Державного реєстру:
ДК №1842 від 11.06.2004р.



Видавництво «Літограф»
Ідентифікатор видавця у системі ISBN: 2267
Адреса видавництва та друкарні:
49000, Дніпропетровськ, вул. Паторжинського, 29/6
тел. : (066) 369-21-55, (056) 713-57-25
E-mail: Litograf.dp@gmail.com