

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ПОЛТАВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА
ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА»



ЕКОЛОГІЯ. ДОВКІЛЛЯ.
ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ - 2025
Колективна монографія

ПОЛТАВА 2025

УДК 532.529

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ДИСОЦІАЦІЇ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНОГО ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ

Кутний Б.А., доктор технічних наук, професор

*Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія
Кондратюка», Україна*

THERMOPHYSICAL BASIS OF DISSOCIATION OF GAS HYDRATES AS ALTERNATIVE SOURCE OF ENERGY

Kutniy B.A., Doctor of Technical Sciences, Professor,

*National University «Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic»,
Ukraine*

Анотація. В останні десятиліття в різних країнах світу газові гідрати (ГГ) активно досліджуються не як фактор, який погіршує видобування та транспортування газу та нафти, а як джерело енергії. Багато робіт вчених присвячено дослідженню питань зберігання та транспортування горючих газів у газогідратній формі, у тому числі й дослідженню самоконсервації ГГ. Проте, за окремими винятками широкого впровадження газогідратних технологій не спостерігається. Причиною цього є відсутність теоретичного обґрунтування процесів зберігання ГГ у нерівноважному стані та їх дисоціації. В даній роботі наведено окремі результати узагальнення дослідження теплофізичних процесів, які спостерігаються при дисоціації ГГ. Дана публікація може бути корисна для студентів, аспірантів, викладачів та науковців, котрі бажають долучитися до використання альтернативних джерел енергії.

Ключові слова: *газові гідрати, самоконсервація, тепловий режим, дисоціація газогідрату, кінетика.*

Abstract. In recent decades, gas hydrates (GH) have been actively studied in various countries of the world not as a factor that impairs the extraction and transportation of gas and oil, but as a source of energy. Many works of scientists are devoted to the study of issues of storage and transportation of combustible gases in gas hydrate form, including the study of self-preservation of GH. However, with some exceptions, widespread implementation of gas hydrate technologies is not observed. The reason for this is the lack of theoretical justification for the processes of GH storage in a non-equilibrium state and their dissociation. This work presents some results of the generalization of the study of thermophysical processes observed during GH dissociation. This monograph may be useful for students, graduate students, teachers and scientists who wish to participate in the use of alternative energy sources.

Keywords: *gas hydrates, self-preservation, thermal regime, gas hydrate dissociation, kinetics.*

Останнім часом у різних країнах активно проводяться дослідження властивостей газових гідратів, і цьому є ряд причин. Газові гідрати природного походження, які складаються переважно з гідрату метану, розглядаються як перспективні джерела вуглеводневої сировини. Згідно з існуючими оцінками, поклади природного газу, котрі зосереджено у вигляді газових гідратів, становлять $2 \cdot 10^{16}$ м³ [1], що перевищує кількість вуглецевого палива в усіх інших його видах на нашій планеті. Зокрема, дані англійських учених свідчать, що загальні запаси газогідратів у морських відкладах знаходяться в межах 500÷1000 Гт та 400 Гт у зоні вічної мерзлоти в Арктиці [2, 3].

Разом із тим газогідрати, що перебувають у термобаричних умовах, близьких до дисоціації, є потенційно екологічно небезпечними. У випадку зміщення умов термодинамічної рівноваги метан може виділитися у вільній формі й зробити вагомий внесок у «парниковий ефект» [4]. Тому знання динамічних, термодинамічних і механічних властивостей газових гідратів є дуже важливими для оцінювання їх поведінки при освоєнні газогідратних покладів.

Транспортування та зберігання природного газу зручно здійснювати, коли він перебуває у формі газового гідрату [5]. Важливою для їх зберігання та транспортування є здатність до самоконсервації при температурах, нижчих за 0 градусів Цельсія. Тобто, якщо над сформованим гідратом скинути тиск, він починає дисоціювати і формувати на своїй поверхні тоненьку плівку льоду, котра зупиняє подальший розклад. Ураховуючи високу газоемність гідрату (до 164 м³ газу на 1 м³ гідрату), можна зберігати та перевозити газ в умовах атмосферного тиску, наприклад, використовуючи звичайні рефрижератори. Така технологія активно розробляється в Японії для газифікації віддалених населених пунктів, де відсутні газопроводи. У холодний період така технологія може бути задіяна і в Україні.

Незважаючи на те, що ефект самоконсервації газових гідратів як основу цієї технології було відкрито досить давно, до напівпромислового використання заморожених гідратів дійшла тільки Японія, де цей проєкт реалізується вже більше 10 років.

Метою даної роботи є розкриття теплофізичних основ процесу дисоціації газових гідратів, що в перспективі може призвести до розширення їх застосування у якості альтернативних енергоносіїв.

У дисоціюючому гідраті одночасно відбуваються декілька процесів: процес розкладання з поглинанням теплоти й виділенням газу, процес передачі теплоти у глибинні шари шляхом теплопровідності, фазові переходи на поверхні й відведення теплоти при нагріванні газу,

який рухається всередині щільної структури з глибини гідрату до його поверхні. Для максимально точного відтворення теплофізичних процесів у математичному моделюванні будемо орієнтуватися на експериментальні дані з розподілу температур усередині газового гідрату, що дисоціює.

Нехай існує достатньо великий масив газового гідрату, такий, щоб температурне поле в ньому можна було вважати одномірним. До поверхні гідрату шляхом теплообміну підводиться теплота. Для цього випадку математична модель теплового режиму дисоціації гідрату буде ґрунтуватися на одномірному нелінійному рівнянні теплопровідності Фур'є з питомими об'ємними джерелами (чи стоками) теплоти [6], яке має вигляд:

$$\frac{\partial t_g}{\partial \tau} = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g} \frac{\partial^2 t_g}{\partial x^2} + \frac{q_{V(x)}}{c_g \rho_g}, \quad (1)$$

де t_g – температура, °С; λ_g – теплопровідність гідрату, Вт/(м·°С); c_g – його теплоємність, Дж/(кг·°С); ρ_g – густина гідрату, кг/м³; q_v – питомі об'ємні джерела теплоти, Вт/м³.

У загальному вигляді, враховуючи можливість танення льоду або дисоціацію гідрату одразу на газ і воду, теплообмінні процеси біля поверхні масиву гідрату можна задати за допомогою граничних умов третього роду з урахуванням фазовоперехідних процесів та теплообміну з газом, який виділяється при дисоціації газогідрату:

$$r\rho \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}) - c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} g_{\Gamma} (t_3 - t_{\Gamma(0)}), \quad (2)$$

де r – питома теплота дисоціації гідрату чи танення льоду, Дж/кг; ρ – густина гідрату або льоду, кг/м³; α_3 – коефіцієнт теплообміну біля поверхні ГГ, Вт/(м²·°С); t_3 – температура зовнішнього повітря °С; $t_{g(0)}$ – температура на поверхні ГГ, °С; c_{Γ} – масова теплоємність газу, Дж/(кг·°С); ρ_{Γ} – густина газу, кг/м³; g_{Γ} – питомі об'ємні витрати газу, м³/(м²·с); $t_{\Gamma(0)}$ – температура газу на поверхні масиву ГГ, °С.

Залежно від умов теплообміну на поверхні гідрату можна виділити три головних моделі дисоціації ГГ масиву. Наведемо їх у порядку інтенсифікації підведення теплоти до поверхні: модель *самоконсервації*, *танення льодяної кірки* й *інтенсивної дисоціації* гідрату. У моделі самоконсервації підведення теплоти до поверхні ГГ порівняно невелике. Температура поверхні газогідрату на один-два градуси нижча від 0 °С, тому льодяна кірка не тане.

Під час розрахунку зберігання гідрату процес дисоціації можемо вважати достатньо тривалим для встановлення стаціонарного розподілу

температур у масиві гідрату. Тоді рівняння (1) можна записати спрощено:

$$0 = \lambda_g \frac{d^2 t_g}{dx^2} + q_{V(x)}. \quad (3)$$

Оскільки задача стаціонарна, то з рівняння (3) можна визначити потужність об'ємних стоків теплоти як функцію координати, Вт/м³,

$$q_{V(x)} = -\lambda_g \frac{d^2 t_g}{dx^2}, \quad (4)$$

яке для експоненційного розподілу температур у ГГ масиві, дозволяє визначити розподіл об'ємних стоків теплоти у гідраті, Вт/м³,

$$q_{V(x)} = -\lambda_g k^2 (t_{g(0)} - t_\infty) \ell^{-kx}. \quad (5)$$

В умовах повільної дисоціації (зокрема, при *самоконсервації*) геометрична форма гідрату практично не змінюється впродовж тривалого часу. Отже, у рівнянні (2) можемо прийняти, що $\frac{dx}{d\tau} \approx 0$. У

зв'язку з малою кількістю газу, який виділяється в умовах самоконсервації, витрати теплоти на його нагрівання вважатимемо незначними порівняно зі стоками теплоти на дисоціацію гідрату. У такому випадку рівняння (2) можна записати у спрощеному вигляді:

$$-\lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}). \quad (6)$$

Рівняння (6) дозволяє визначати температуру поверхні гідрату. Підстановка

$$\frac{dt_g}{dx} = -k (t_{g(0)} - t_\infty) \ell^{-kx}, \quad (7)$$

при $x=0$ в рівняння (6) дає можливість розрахувати температуру на поверхні гідрату в умовах самоконсервації

$$t_{g(0)} = \frac{\lambda k t_\infty + \alpha_3 t_3}{\lambda k + \alpha_3}. \quad (8)$$

Модель *танення льодяної кірки*. Якщо інтенсивність підведення теплоти збільшується – це призводить до підвищення температури на

поверхні гідрату до 0 °С. Відбувається танення льодяної кірки. Процес протікає повільно, і гідрат, який межує з поверхневою кіркою льоду, встигає практично повністю дисоціювати. Ця модель також характерна для гідрату низької концентрації, у складі якого багато льоду. Витрати газу незначні, і в тепловий баланс поверхні масиву вагомого впливу вони не вносять. Для цього випадку гранична умова має вигляд:

$$r_{\Lambda} \rho_{\Lambda} \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}). \quad (9)$$

Із урахуванням того, що температура на поверхні масиву гідрату $t_{g(0)} = 0$, розподіл об'ємних джерел теплоти у глибині масиву, Вт/м³,

$$q_{V(x)} = \lambda_g k^2 t_{\infty} e^{-kx}. \quad (10)$$

Із граничної умови (9) визначаємо швидкість танення льодяної кірки, м/с,

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\alpha_3 t_3 + \lambda k t_{\infty}}{r_{\Lambda} \rho_{\Lambda}}. \quad (11)$$

Режим інтенсивної дисоціації характерний для концентрованого газогідрату в умовах активного поверхневого нагрівання. Збільшення інтенсивності теплового потоку на поверхні ГГ призводить до дисоціації гідрату, який безпосередньо знаходиться на поверхні, а не лише глибинних шарів, як це було при самоконсервації ГГ. Температура поверхні перевищує 0 °С, і льодяна кірка на поверхні масиву ГГ не утворюється.

В умовах активного нагрівання поверхні гідрату виділення газу збільшуються і їх необхідно враховувати в граничних умовах. Граничні умови мають такий вигляд:

$$r_g \rho_g \frac{dx}{d\tau} - \lambda_g \frac{dt_{g(0)}}{dx} = \alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}) - c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} g_{\Gamma} (t_3 - t_{\Gamma(0)}), \quad (12)$$

Для оцінки впливу складової $c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} g_{\Gamma}$ необхідно визначити витрати газу під час дисоціації гідрату. Витрати газу складаються з двох частин: внаслідок дисоціації глибинних шарів та утворених на поверхні масиву гідрату. Дисоціація глибинних шарів газогідрату принципово не відрізняється від розглянутих вище умов самоконсервації. Її інтенсивність порівняно мала і витратами газу, які утворюються при повільній дисоціації усередині ГГ можемо нехтувати. Проте, витрати газу, які утворилися внаслідок дисоціації поверхневого шару ГГ можуть бути значно більші і їх необхідно враховувати в граничних умовах. Питомі об'ємні витрати газу на поверхні гідрату, м³/(м²·с)

$$g_{\Gamma} = K_g \frac{dx}{d\tau}, \quad (13)$$

де K_g – об'ємний газовміст гідрату, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Оскільки ГГ має щільну структуру з великою площею теплообмінної поверхні, то температуру газу, який виділяється з поверхні дисоціюючого гідрату можна прийняти рівною температурі поверхні гідрату $t_{\Gamma(0)} = t_{g(0)}$. Тоді, з урахуванням (13) з рівняння (12) можна визначити швидкість дисоціації на поверхні масиву ГГ

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}) - \lambda_g k (t_{g(0)} - t_{\infty})}{r_g \rho_g + c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} K_g (t_3 - t_{g(0)})}. \quad (14)$$

Порівнюючи між собою величини в знаменнику формули (15) можна побачити, що складова $c_{\Gamma} \rho_{\Gamma} K_g (t_3 - t_{g(0)})$ як мінімум на два порядки менша за $r_g \rho_g$. Тому, з достатньою для практичних розрахунків точністю формулу (14) можна записати у вигляді:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}) - \lambda_g k (t_{g(0)} - t_{\infty})}{r_g \rho_g}. \quad (15)$$

Формула (15) дозволяє визначити температуру на поверхні дисоціюючого ГГ лише за умови якщо відома лінійна швидкість дисоціації ГГ. Для її розрахунку скористаємося розподілом об'ємних джерел теплоти у масиві гідрату (5). Оскільки процес дисоціації ГГ починається ще у глибині масиву будемо враховувати експоненційний характер розподілу джерел теплоти і проінтегруємо їх по координатній вісі x . При перевищенні температури ГГ у цьому блоці буде розкладатися поглинаючи теплову енергію потужністю, $\text{Вт}/\text{м}^2$

$$Q_V = \lambda_g k^2 (t_{g(0)} - t_{\infty}) \int_0^{\infty} \ell^{-kx} dx. \quad (16)$$

Розділивши теплову потужність, яка підводиться для компенсації джерел холоду на загальну необхідну кількість теплової енергії для танення цього блоку ($r_g \rho_g$), отримаємо лінійну швидкість дисоціації блоку ГГ, $\text{м}/\text{сек}$:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\lambda_g k^2 (t_{g(0)} - t_{\infty})}{r_g \cdot \rho_g} \int_0^{\infty} \ell^{-kx} dx = \frac{\lambda_g k (t_{g(0)} - t_{\infty})}{r_g \cdot \rho_g}. \quad (17)$$

Підставляючи (15) у (17), одержимо

$$\frac{\lambda_g k (t_{g(0)} - t_\infty)}{r_g \rho_g} = \frac{\alpha_3 (t_3 - t_{g(0)}) - \lambda_g k (t_{g(0)} - t_\infty)}{r_g \rho_g}. \quad (18)$$

Звідки можна визначити температуру на поверхні масиву гідрату в умовах інтенсивного нагрівання його поверхні

$$t_{g(0)} = \frac{2\lambda_g k t_\infty + \alpha_3 t_3}{2\lambda_g k + \alpha_3}. \quad (19)$$

Порівнюючи з формулою (8) (для повільної дисоціації) бачимо, що у випадку інтенсивного підведення теплоти тепловий потік у гідраті розподіляється порівну на дві частини: на дисоціацію і передачу у глиб ГГ шляхом теплопровідності.

Отримані залежності дозволяють проаналізувати результати натурних експериментів. Під час проведення дослідів температура зовнішнього повітря становила $t_3 = +11$ °С. Для теплового потоку зверху вниз у нерухомому повітрі коефіцієнт теплообміну біля поверхні $\alpha_3 = 4$ Вт/(м²·°С). Теплопровідність гідрату пропану $\lambda_g = 0,5$ (Вт/(м·°С)), коефіцієнт $k = 50$ м⁻¹, виміряні температури поверхні гідрату $t_0 = 0,7$ °С та температура глибинних шарів гідрату $t_\infty = -0,9$ °С. Підставляючи експериментальні дані у формулу (8), можна отримати значення температури на поверхні гідрату, що дисоціює, °С:

$$t_0 = \frac{0,5 \cdot 50 \cdot (-0,9) + 4 \cdot (+11)}{0,5 \cdot 50 + 4} = 0,74.$$

Розрахована температура майже збігається з виміряною під час проведення дослідів. Оскільки температура на поверхні гідрату вища від 0 °С, то гідрат дисоціює на газ і воду, а ефект самоконсервації не спостерігається.

Після підстановки вихідних даних у рівняння (5), отримаємо значення об'ємних стоків теплоти, Вт/м³:

$$q_{V(x)} = -2000 \ell^{-50x}. \quad (20)$$

Це рівняння показує, що на поверхні дисоціюючого гідрату пропану діють стоки теплоти потужністю 2000 Вт/м³. У глибинних шарах їх потужність швидко падає і на глибині 50 мм становить лише 164 Вт/м³.

Таким чином, нами одержано залежності для визначення температури на поверхні та в глибині газогідратного масиву, розподілу джерел теплоти та швидкості дисоціації в різних умовах нагрівання поверхні цього масиву.

Зважаючи на важливість ефекту самоконсервації для

газогідратних технологій, необхідно детальніше охарактеризувати теплофізичні особливості цього процесу.

У формулах (5, 7, 8) коефіцієнт k відображає інтенсивність зміни внутрішніх стоків теплоти у гідраті. З формули (8) можна визначити, при яких k буде спостерігатися ефект самоконсервації, m^{-1} :

$$k = \frac{\alpha_3(t_3 - t_0)}{\lambda(t_0 - t_\infty)}. \quad (21)$$

Підставивши значення для гідрату пропану за умови $t_0=0$ °С, температура у приміщенні $+18$ °С, на відкритій поверхні у приміщенні коефіцієнт теплообміну біля вертикальної поверхні $\alpha_3=8,7$ Вт/($m^2 \cdot ^\circ C$), отримаємо, m^{-1} ,

$$k = \frac{8,7(18-0)}{0,5(0-(-2,5))} = 125.$$

Таким чином, теоретично ефект самоконсервації для гідрату пропану можна було б очікувати при значеннях $k > 125$. Проте експериментально встановлене значення k не перевищує 50. Це пояснює чому в звичайних умовах для газогідрату пропану ефект самоконсервації не спостерігається.

За формулою (21) можна розрахувати значення k для гідрату метану. Згідно з даними, викладеними в роботі [7], температура на поверхні льодяної кірки -2 °С, а рівноважна температура всередині масиву метанового гідрату при атмосферному тиску становить -33 °С. Підставимо значення для гідрату метану, m^{-1} :

$$k = \frac{8,7(18-(-2))}{0,5((-2)-(-33))} = 11,2$$

Таким чином, для гідрату метану самоконсервація буде спостерігатися вже при значеннях $k > 11,2$. При цьому інтенсивність внутрішніх стоків теплоти біля поверхні ГГ, Вт/ m^3 ,

$$q_{V(0)} = -0,5 \cdot 11,2^2 (-2 - (-33)) = -1944.$$

Аналогічним чином можна визначити коефіцієнт k і потужність об'ємних стоків теплоти для інших гідратоутворюючих газів. Результати розрахунку для різних газів зведено в таблицю 1.

Аналізуючи отримані результати, можна відмітити, що за результатами експериментів у пропанового гідрату інтенсивність стоків теплоти значно нижча (приблизно у 10 разів), ніж потрібно для отримання ефекту самоконсервації. Тому самоконсервація гідрату пропану «при кімнатних температурах» не спостерігається.

Із формули (21) можна одержати залежність для визначення температури зовнішнього повітря нижче якої може існувати ефект самоконсервації, °С:

$$t_3 = t_{g(0)} + \frac{k \cdot \lambda (t_{g(0)} - t_{\infty})}{\alpha_3}. \quad (22)$$

Так, для пропанового ГГ самоконсервацію можна очікувати при зниженні навколишньої температури нижче

$$t_3 = 0 + \frac{50 \cdot 0,5(0 - (-2,5))}{8,7} = 7,1 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Таким чином, формула (22) має велике практичне значення, оскільки дозволяє розрахувати умови, за котрих можна досягти тривалого зберігання гідратів у нерівноважному стані.

Таблиця 1 – Характеристики гідратів в умовах самоконсервації

Газ – гідратуотворювач	$t_0, \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{\infty}, \text{ } ^\circ\text{C}$	$k, \text{ м}^{-1}$	$q_{V(0)}, \text{ Вт/м}^3$
Азот	-1	-49	6,9	-1142
Метан	-2	-33	11,2	-1944
Діоксид вуглецю	-2	-22	17,4	-3027
Етан	-1	-13	27,6	-4570
Пропан (<i>теоретично для самоконсервації</i>)	0	-2,5	125	-19531
Пропан (<i>за експериментальними даними</i>)	0,7	-0,9	50	-2000

В умовах самоконсервації об’єм масиву гідрату змінюється мало, проте за рахунок поступової дисоціації його газовміст зменшується. Це призводить до зміни теплофізичних властивостей гідрату, зокрема відбувається зменшення інтенсивності об’ємних стоків теплоти. Унаслідок цього буде змінюватися температурний режим газогідратного масиву.

Для визначення змін у характеристиках гідрату залежно від його концентрації позначимо масову концентрацію гідрату як частку чистого гідрату в суміші гідрату та льоду:

$$C_g = \frac{m_g}{m}, \quad (23)$$

де m_g – маса чистого гідрату, м^3 ; m – загальна маса газогідратного масиву, м^3 . Очевидно, що за інших рівних умов, потужність питомих

об'ємних джерел теплоти буде пропорційна масі гідрату, який дисоціює:

$$\frac{q_V}{q_{Vg}} = \frac{m_g}{m}. \quad (24)$$

Підставляючи відомі значення об'ємних теплових потоків, одержимо вираз для визначення об'ємних стоків теплоти в умовах поступової дисоціації гідрату:

$$\frac{q_V}{q_{Vg}} = \frac{\lambda k^2}{\lambda k_g^2}, \quad (25)$$

де k_g – коефіцієнт для концентрованого газогідрату, m^{-1} .

Як свідчать натурні експерименти, коефіцієнт k зменшується зі зниженням газовмісту ГГ. Для природного масиву концентрованого гідрату зміна теплопровідності глибинних шарів гідрату не характерна, оскільки при розкладанні гідрату перекристалізація з утворенням льоду відбувається лише на його поверхні. Щодо глибинних шарів, то гідрат розкладається зі збереженням структури каркаса. Унаслідок цього теплопровідність гідрату в широких межах його концентрації можна вважати постійною. Таке зауваження не стосується синтетичного газогідрату, який у своєму початковому складі вже може містити лід.

Якщо теплопровідність газогідрату не змінюється, то для гідрату довільної концентрації:

$$k = k_g \sqrt{C_g}. \quad (26)$$

Із урахуванням формули (26) рівняння питомих об'ємних стоків теплоти (10) набуває вигляду:

$$q_V = -C_g \lambda k_g^2 (t_0 - t_\infty) e^{-k_g x \sqrt{C_g}}. \quad (27)$$

Отримана залежність (27) дозволяє визначити розподіл стоків теплоти в глибині газогідрату в умовах повільної дисоціації. Для розрахунку питомих об'ємних стоків теплоти при різних значеннях концентрації ГГ скористаємося експериментальними даними (дослід № 2) $C_g=1,0$; $\alpha_3=4$ Вт/(м·°C); $k=50$ м⁻¹; $t_3=+11$ °C; $t_0=0,7$ °C; $t_\infty=-0,9$ °C; $\lambda=0,5$ Вт/(м·°C). Результати розрахунку об'ємних стоків теплоти у гідраті пропану, розраховані за формулою (27), зображено на рис. 1. Аналіз отриманих результатів указує на існування зони з інтенсивними тепловими процесами, глибиною близько 6 см. У глибших шарах газогідрату інтенсивність стоків теплоти приблизно однакова.

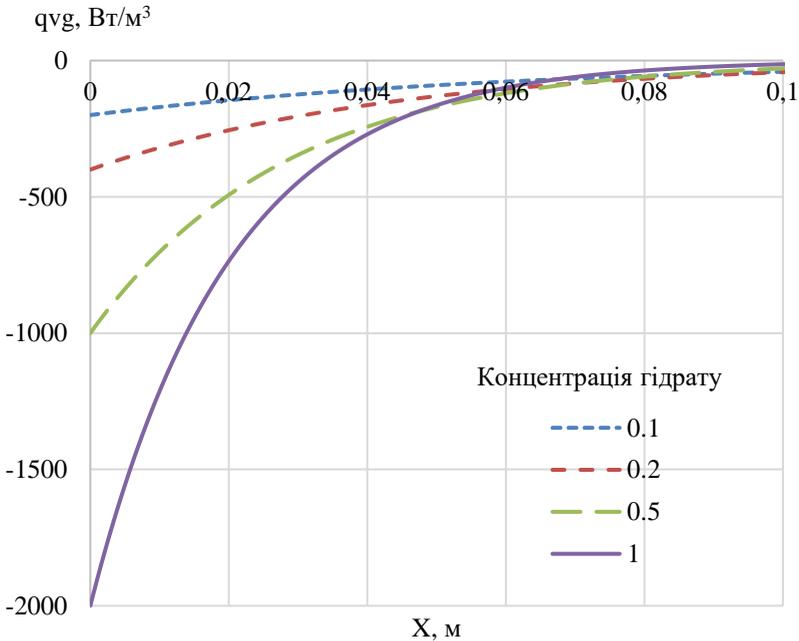
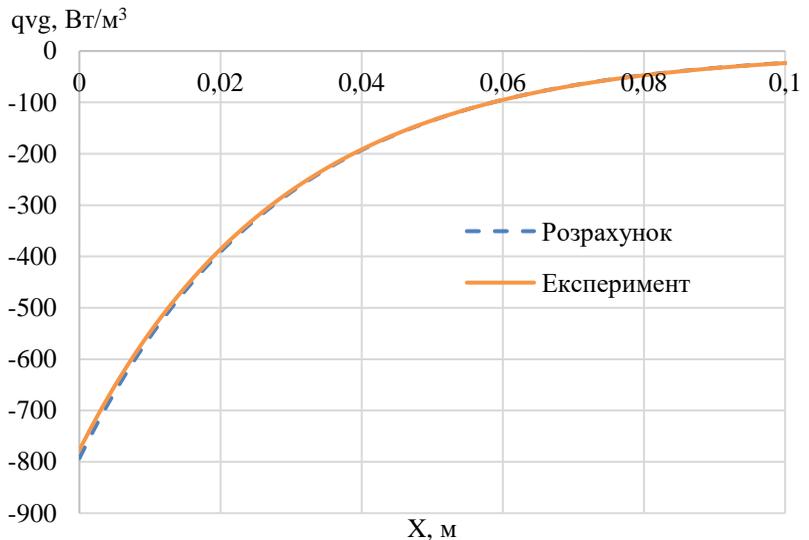


Рисунок 1 – Розподіл стоків теплоти по глибині гідрату пропану для різних концентрацій $C_g=0,1\div 1,0$

Для оцінювання працездатності отриманих залежностей порівнюємо між собою два проведені досліди з різною початковою концентрацією гідрату. Оскільки в натурних експериментах газовміст гідрату пропану залежав від умов його утворення, а не від тривалості розкладу, то можемо вважати коефіцієнти C_g та λ не залежними від координати x .

Значення вихідних величин для досліду №1: $C_g = 0,5$; $\alpha_3=4$ $\text{Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$; з урахуванням концентрації газогідрату коефіцієнт $k=50\cdot 0,5^{1/2}=35,36$ м^{-1} ; $t_3=+11$ $^\circ\text{C}$; $t_0=0$ $^\circ\text{C}$; $t_\infty=-0,47$ $^\circ\text{C}$; коефіцієнт теплопровідності суміші гідрату та льоду $\lambda=(0,5+2,2)/2=1,35$ $\text{Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$. Результати розрахунку стоків теплоти за формулою (27) наведено на рис. 2. Отримані результати показують гарне узгодження теоретичних розрахунків з експериментальними даними (похибка не перевищує 2,5 %).



**Рисунок 2 – Розподіл стоків теплоти. Порівняння з дослідом №1.
Концентрація гідрату $C_g = 0,5$**

Таким чином, результати виконаних досліджень показують, що головною причиною ефекту самоконсервації гідрату є зниження температури його глибинних шарів унаслідок часткової дисоціації. Утворення льодяної кірки на поверхні дисоціюючого ГГ є наслідком, а не причиною ефекту самоконсервації. Тому, при математичному моделюванні теплових процесів, які відбуваються при дисоціації масиву гідрату, необхідно враховувати, що стоки теплоти є функцією температури та тиску в цій точці масиву гідрату.

Визначено умови, за яких можна досягти самоконсервації гідратів різних газів. Установлено причину відсутності ефекту самоконсервації гідрату пропану при «кімнатних» температурах. Виконані розрахунки показують можливість отримання ефекту самоконсервації гідрату пропану при достатньому зниженні температури навколишнього середовища.

Установлено, що причиною впливу розміру масиву гідрату на ефект самоконсервації є розподіл температур усередині масиву гідрату. У великому масиві досягається нижча температура у глибинних шарах гідрату, яка сприяє його кращому зберіганню. Визначено вплив концентрації ГГ на розподіл температур та стоків теплоти по «глибині» газогідратного масиву, що дисоціює. Отриману залежність підтверджено результатами натурних експериментів.

Використані інформаційні джерела:

1. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?/ *Earth-Science Reviews*. 2004. Vol. 66, Iss. 3-4. P. 183–197.
2. 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.
3. Gas hydrates: past and future geohazard? / M. Maslin, M.Owen, R.Betts [et. al.]. *Natural resources*. 2010. №8. P. 5–9.
4. Mar K. A. Beyond CO₂ equivalence: The impacts of methane on climate, ecosystems, and health / K. A. Mar, Ch. Unger, L. Walderdorff, T. Butler. *Environmental Science & Policy*, Vol. 134. 2022. P. 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.03.027>
5. Тарко Ю. Б., Педченко Л. О., Педенко Л.О. Перспективи газогидратної технології на ринку морських перевезень природного газу. *Техніка і технології. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2012. № 2(43). С. 49–55.
6. Кутний Б. А. Нестационарний тепловий режим щільних матеріалів з урахуванням повітропроникнення. *Збірник наукових праць. Серія Галузеве машинобудування, будівництво* / Полт. нац. техн. ун-т ім. Юрія Кондратюка. Полтава : ПолтНТУ, 2009. Вип. 24. С. 201–207.
7. Sato H. Self-preservation of methane hydrate revealed immediately below the eutectic temperature of the mother electrolyte solution / H. Sato, H. Sakamoto, S. Ogino, H. Mimachi, T. Kinoshita, T. Iwasaki, K. Sano, K. Ohgaki. *Chemical Engineering Science*. 2013. Vol. 91. P. 86–89.