

УДК 548.562:536.24(763)

МАКРОФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ЗАМІЩЕННЯ ДВООКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ МЕТАНУ У ГАЗОГІДРАТНИХ ПОКЛАДАХ

В. В. Клименко, О. В. Бандуріна

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка
просп. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36001, Україна. E-mail: helena_2005@ukr.net

Проаналізовано умови, що впливають на процес заміщення двооксидом вуглецю метану в субаквальних покладах газових гідратів, і запропоновано макрофізичну модель цього процесу. Згідно із запропонованою макрофізичною моделлю процесу заміщення двооксидом вуглецю метану у газогідратних покладах його можна розділити на такі основні стадії: утворення гідратів двооксиду вуглецю в поровому об'ємі при контакті його з водою; утворення додаткових гідратів метану внаслідок підвищення тиску в поровому об'ємі; подальше утворення гідратів двооксиду вуглецю, що супроводжується виділенням метану внаслідок розкладення гідратів метану при прямому контакті двооксиду вуглецю з гідратами метану в повністю заповненому газогідратами поровому об'ємі.

Ключові слова: двооксид вуглецю, метан, газогідрат, макрофізична модель, кінетика гідратоутворення.

МАКРОФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА МЕТАНА В ГАЗОГИДРАТНЫХ ЗАЛЕЖАХ

В. В. Клименко, Е. В. Бандуріна

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка
просп. Первомайский, 24, г. Полтава, 36001, Украина. E-mail: helena_2005@ukr.net

Проанализированы условия, влияющие на процесс замещения диоксидом углерода метана субаквальных залежей газовых гидратов, и предложено макрофизичну модель этого процесса. Согласно предложенной макрофизической модели процесса замещения диоксидом углерода метана в газогидратных залежах его можно разделить на следующие основные стадии: образование гидратов диоксида углерода в поровом объеме при контакте его с водой, образования дополнительных гидратов метана вследствие повышения давления в поровом объеме; дальнейшее образования гидратов диоксида углерода, сопровождаемое выделением метана в результате разложения гидратов метана при прямом контакте диоксида углерода с гидратами метана в полностью заполненном газогидратами поровом объеме.

Ключевые слова: диоксид углерода, метан, газогидрат, макрофизическая модель, кинетика гидратообразования.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Відкриття природних покладів газогідратів і глобальна екологічна значимість їх існування, різноманітні можливості ефективного технологічного застосування газових гідратів викликають інтерес до цих сполук і стимулюють дослідження в галузі газогідратної тематики [1–3].

Особлива увага приділяється вивченню питання добування метану з субаквальних газогідратних покладів [3, 4]. Перспективною у цьому напрямі є екологічно безпечна технологія, що передбачає подачу в шар газогідратних покладів двооксиду вуглецю для заміщення ним метану в складі газогідратів [5, 6]. Для розрахунку процесу такого заміщення необхідно мати дані його кінетики. Існуючі рівняння моделі кінетики отримані переважно для утворення та розкладення гідратів у системах з перемішуванням відповідно до умов їх здійснення в технологічних пристроях. Але для опису кінетики процесів у статичних умовах, характерних для дисперсних середовищ газогідратних покладів, ці рівняння використовувати некоректно. Першим кроком у дослідженні кінетики процесу є розроблення його макрофізичної моделі.

Перші роботи Ю.Ф. Макогона з вивчення фазових рівноваг газових гідратів у дисперсних середовищах були виконані ще у середині 1960-х років [1]. Тут варто відзначити, що при змістовному термодинамічному моделюванні фаз дані щодо кінетики процесу було ним наведено практично в описовому

вигляді. У подальших теоретичних та експериментальних дослідженнях умов утворення й плавлення гідратів у дисперсних середовищах приділяли увагу В.С. Якушев [7], Є.М. Чувилін [7], В. Tohidі [8], Н.О. Kono [9], В.А. Buffett [10], G.J. Moridis [11] та інші. Дані щодо кінетики утворення й плавлення гідратів у пористому середовищі розрізнені, спеціальних досліджень проведено мало. У роботах наведено експериментальні дані зі швидкостей утворення та плавлення газогідратів метану, двооксиду вуглецю, але в них не розглядаються моделі цих процесів, які відповідали б умовам здійснення при заміщенні двооксидом вуглецю метану в газогідратних покладах.

На основі аналізу літературних джерел виявлено, що макрофізична модель процесу заміщення двооксидом вуглецю метану в газогідратних, зокрема субаквальних, покладах ще немає загально визнаного обґрунтування.

Тому метою роботи є розробка макрофізичної моделі процесу заміщення двооксидом вуглецю метану в газогідратних, зокрема субаквальних, покладах, яка може бути першим кроком у вивченні кінетики цього процесу.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Утворення газових гідратів у дисперсних відкладеннях призводить до формування порід різного складу залежно від термобаричних і геохімічних факторів [7]. Згідно з класифікацією на основі фазового стану поро-

вих флюїдів, наведеною в роботі [12], гідратовмісні породи субаквальних покладів можна поділити на такі:

1) газогідратні породи, в яких мінеральні частинки, органіка та газ виконують роль включень у масивному газогідратному пласті;

2) газ-газогідратні породи, у поровому просторі котрих відсутня вільна вода та містяться тільки газ і газові гідрати;

3) водогазогідратні породи, в поровому просторі яких відсутній вільний газ і наявні тільки вода та газові гідрати;

4) суміш води, газу і газогідрату у породі, в поровому просторі котрих містяться вода, газ і газові гідрати.

У цій класифікації не враховано наявність зв'язаної (адсорбованої) води на різних поверхнях і деякі інші фактори.

При гідратуутворенні в дисперсних породах збільшується питомий об'єм порової води, що викликає здимання породи та збільшення її об'єму.

Фільтраційні властивості порід погіршуються з підвищенням ступеня наповнення гідратами порово-

го простору, а при коефіцієнті гідратонасиченості пор 0,65–0,70 піщані породи практично непроникні для газу [12]. Визначено, що в гідратонасичених породах вода поводить себе аналогічно до в'язкопластичних рідин, а не як ньютонівська рідина. Для руху в добре проникних гідратовмісних піщаних колекторах початковий градієнт тиску повинен складати 0,02–0,2 МПа [12].

Утворення гідратів у поровому просторі неуцілених порід цементує останні та збільшує їх міцність. Міцність гідратонасичених порід вища, ніж льодонасичених [7, 12].

На кінетику процесу заміщення двооксидом вуглецю метану в складі газогідратів будуть впливати не тільки термобаричні умови, фазовий стан порових флюїдів, структура порового простору, а й властивості гідратовмісних порід.

Розглянемо процес заміщення двооксидом вуглецю метану у суміші води, газу і газогідрату у породі, фільтраційні властивості якої дозволяють CO_2 вступати в контакт з водою, що знаходиться в порах (рис. 1).

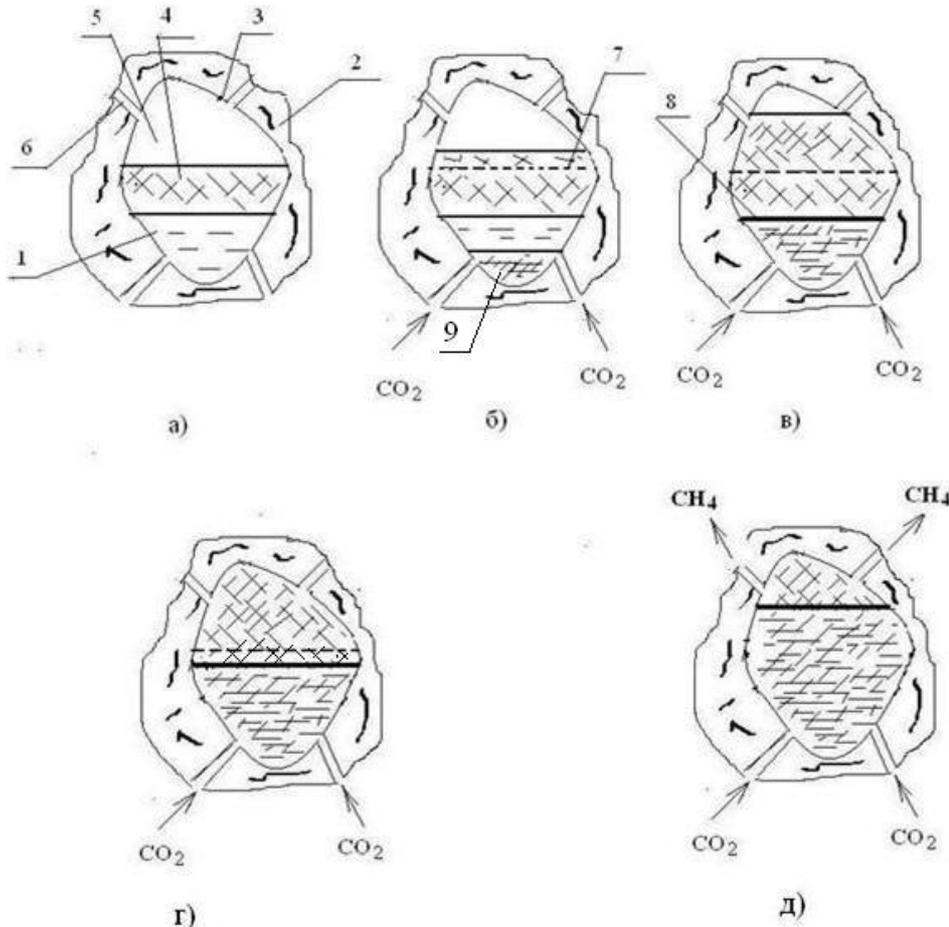


Рисунок 1 – Схема розподілу фаз у процесі заміщення CO_2 метану у суміші води, газу та газогідрату у породі: а) розподіл води, CH_4 і його газогідратів до подання CO_2 ; б) розподіл фаз у порі при поданні CO_2 і додатковому утворенні газогідратів CH_4 ; в) розподіл фаз у поровому об'ємі при досягненні шару гідратів CO_2 товщини, достатньої для забезпечення прямого контакту газогідратів CO_2 та CH_4 ; г) розподіл фаз на момент повного наповнення гідратами CO_2 і CH_4 порового об'єму; д) зміна положення межі розділу фаз унаслідок заміщення CO_2 метану в газогідратах (утворення гідратів CO_2 при прямому контакті CO_2 з гідратами CH_4 і розкладенні гідратів CH_4 з виділенням CH_4); 1, 2, 3, 4, 5, 9 – вода, порода, пора, гідрати CH_4 , гідрати CO_2 ; 6 – канали між порами; 7 – початкова межа розділу води й гідратів CH_4 ; 8 – межа розділу фаз при прямому контакті шарів газогідратів CO_2 і CH_4

Вважатимемо, що шар газогідратів метану розділяє об'єм пори на дві частини: над ним розташовано газ метан, під ним – воду (рис. 1,а), а вся система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги.

Оскільки термобаричні умови утворення газогідратів CO_2 «м'якші», ніж метану (рис. 2) [1], то при контакті CO_2 з водою у нижній частині пори почнуть утворюватися гідрати CO_2 (рис. 1,б). Це буде супроводжуватися збільшенням тиску в частині об'єму над шаром газогідратів, що призведе до створення умов для додаткового утворення газогідратів CH_4 . Цей процес визначатиметься умовами надходження води до верху пори, що залежить від тиску води у нижній частині пори та фільтраційних

властивостей шару газогідратів метану. Тепло процесу гідратоутворення, зважаючи на малі розміри пор, буде сприйматися основним масивом породи переважно шляхом теплопровідності. Процес за умови, що відведення теплоти забезпечує підтримання необхідних термобаричних параметрів, продовжуватиметься до того часу, поки весь об'єм порового простору не заповниться газогідратами CH_4 і CO_2 , шари яких будуть безпосередньо контактувати (рис. 1,в; 1,г). У зоні міжфазної поверхні контакту шарів двооксиду вуглецю, який проникає внаслідок фільтрації через шар гідратів CO_2 , він прямо контактуватиме з гідратами CH_4 . Це створить умови для заміщення в гідратах останніх метану на CO_2 (рис. 1,д).

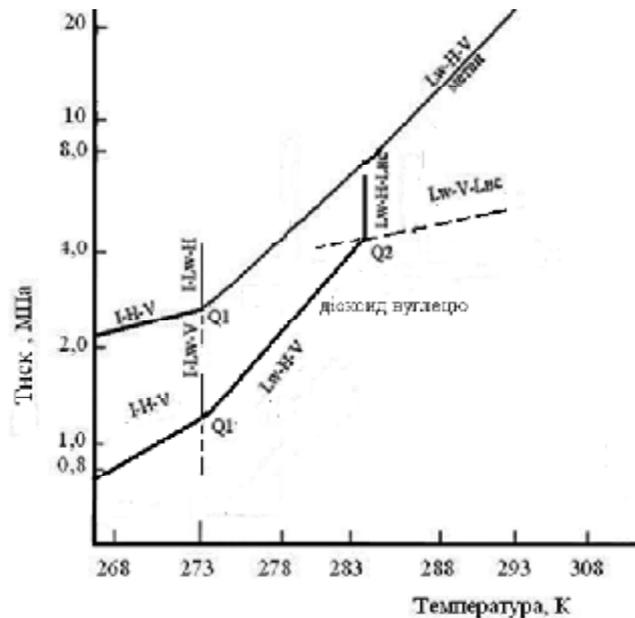


Рисунок 2 – Термодинамічна діаграма Розебома–Штакельберга для газогідратів двооксиду вуглецю і метану: Н – гідратна фаза; V – газова фаза; Lw – водна рідка фаза; I – лід. Лінії, які відповідають умов трифазних рівноваг: L_w–Н–V описує рівновагу вода–гідрат–газ; I–Н–V – лід–гідрат–газ; L_w–Н–L_{wc} – вода–гідрат–рідкий гідратоутворювач. Квадрупольні точки Q₁ і Q₂ відповідають рівновазі чотирьох фаз: Q₁ – лід, вода, гідрат і газ; Q₂ – вода–гідрат–газ – рідкий CO_2

Згідно із запропонованою макрофізичною моделлю процесу заміщення CO_2 метану в газогідратних покладах його можна розділити на такі основні стадії:

- 1) утворення гідратів CO_2 у поровому об'ємі при контакті CO_2 з водою;
- 2) утворення додаткових гідратів CH_4 унаслідок підвищення тиску в поровому об'ємі;
- 3) подальше утворення гідратів CO_2 , що супроводжується виділенням CH_4 внаслідок розкладення гідратів CH_4 при прямому контакті CO_2 з гідратами CH_4 в повністю заповненому газогідратами поровому об'ємі.

Наведена макрофізична модель може бути першим кроком у дослідженні кінетики складного процесу заміщення CO_2 метану в газогідратних покладах.

ВИСНОВКИ. Проаналізовано умови, які впливають на процес заміщення CO_2 метану в газогідра-

тних покладах і виявлено, що на першому етапі процесу в об'ємі пор будуть створюватися певні термобаричні умови, при яких можливе додаткове утворення газогідратів метану. З урахуванням цього запропоновано макрофізичну модель, яка може бути першим кроком в дослідженні кінетики процесу заміщення CO_2 метану при розробці газогідратних покладів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Makogon Yu.F. Hydrates of Hydrocarbon. – Tulsa: Penn Well, 1997. – 504 p.
2. Клименко В.В. Научно-технические основы газогидратной технологии (термодинамика та кінетика процесів, схемні рішення): автореф. дис. д-ра. техн. наук / В.В. Клименко. – К., 2012. – 40 с.
3. Современное состояние газогидратных технологий / В.С. Якушев, В.Г. Квон, Ю.А. Герасимов,

В.А. Истомина. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.

4. Стартует инновационный инвестиционный проект «Метан – из газогидратов Черного моря. Этап 1» / Л.Ф. Смирнов, И.Г. Чумак, Ю.П. Денисов // Холодильна техніка і технологія.– 2007.– № 1 (105).– С. 91–96.

5. Swapping Phenomena Occurring in Deep-Sea Gas Hydrates / S. Kyuchul, P. Youngjune, C. Minjun, P. // *Energy & Fuels*.– 2008.– № 22.– PP. 3160–3163.

6. Применение гидратов в технологиях хранения CO₂ / Г.В. Жук, А.И. Пятничко, П.Ф. Гожик, В.В. Клименко // Тези доповідей Міжнар. наук.-практ. конф. «Енергоефективність – 2010», 19–21 жовтня 2010 р. – К.: Інститут газу НАНУ, 2010. – С. 48–51.

7. Якушев, В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. – М.: ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.

8. Measuring hydrate phase in porous media / B. Tohidi, K.K. Ostergaard, M. Llamedo, R.W. Burgass // *Proc. of the 1st Intern. Conf. on Gas in Marine Sediments*.– St. Petersburg, 2000.– PP. 133–135.

9. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and dissociation by depressurizing / H.O. Kono, S. Narasimahan, F. Song, D.H. Smith // *Powder technology*. – 2002. – V. 122. – PP. 239–246.

10. Experimental study of the stability of CO₂ hydrate / O. Zatsepina, B.A. Buffet // *Fluid Phase Equil.* – 2001. – № 192. – PP. 85–102.

11. Studies of Reaction Kinetics of Methane Hydrate Dissociation in Porous Media / G.J. Moridis, Y. Seol, T.J. Kneafsey // *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates*. – Trondheim, 2005. – Vol. 1. – PP. 21–30.

12. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомина, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.

MACROPHYSICAL MODEL OF CARBON DIOXIDE SUBSTITUTION FOR METHANE IN GAS-HYDRATE POOLS

V. Klymenko, O. Bandurina

Poltava Yuriy Kondratyuk National Technical University

prosp. Pershotravnevyi, 24, Poltava, 36001, Ukraine. E-mail: helena_2005@ukr.net

The conditions that affect the process of replacing methane with carbon dioxide in subaquatic deposits of gas hydrates are analyzed and a macrophysical model of this process is offered. According to this macrophysical model, the process of carbon dioxide substitution for methane in gas hydrate deposits can be divided into the following stages: formation of hydrates of carbon dioxide in the pore volume when carbon dioxide contact with water; formation of additional methane hydrates as a result of increased pressure in the pore volume; and further formation of hydrates of carbon dioxide, which is accompanied by release of methane due to decomposition of methane hydrates while carbon dioxide direct contact with methane hydrates in completely filled pore volume.

Key words: carbon dioxide, methane, gas hydrate, macrophysical model, hydrate formation kinetics.

REFERENCES

1. Makogon Yu.F. *Hydrates of Hydrocarbon*. – Tulsa: Penn Well, 1997. – 504 p.

2. Klymenko V.V. *Scientific and technical foundations gas hydrate technology (thermodynamics and kinetics of the processes schematics)*: Abstract. dis. Dr. techn. Science / V.V. Klymenko. – K., 2012. – 40 p. [in Ukrainian]

3. *Modern condition gaz hydrate technology / V. S. Yakushev, V. G. Kwon, Yu. A. Gerasimov, V. A. Ystomyn*. – Moscow: "Gazprom YRTS", LLC, 2008. – 88 p. [in Russian]

4. Innovative Investment launch a project «Methane – gaz hydrate of Black Sea. Stages 1» / L.F. Smirnov, I.G. Chumak, J.P. Denisov // *Refrigeration equipment and technology*. – 2007. – № 1 (105). – PP. 91–96. [in Russian]

5. Swapping Phenomena Occurring in Deep-Sea Gas Hydrates / S. Kyuchul, P. Youngjune, C. Minjun, P. // *Energy & Fuels*. – 2008. – № 22. – PP. 3160–3163.

6. Application hydrate technologies in storage of CO₂ / G.V. Beetle, A.I. Pyatnichko, P.F. Gozhyk, V.V. Klimenko // *Energy Efficiency – 2010: Proc. of the Internat. scientific-practical. conf.*, 19–21 October 2010. – K.: Gas Institute, National Academy of Sciences, 2010. – PP. 48–51. [in Russian]

7. Yakushev V.S. *Natural gas and gas hydrate in kryolytozone*. – Moscow: VNIIGAZ, 2009. – 192 p. [in Russian]

8. Measuring hydrate phase in porous media / B. Tohidi, K.K. Ostergaard, M. Llamedo, R.W. Burgass // *Proc. 1st of the Intern. Conf. on Gas in Marine Sediments*. – St. Petersburg, 2000. – PP. 133–135.

9. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and dissociation by depressurizing / H.O. Kono, S. Narasimahan, F. Song, D.H. Smith // *Powder technology*. – 2002. – Vol. 122. – PP. 239–246.

10. Experimental study of the stability of CO₂ hydrate / O. Zatsepina, B.A. Buffet // *Fluid Phase Equil.* – 2001. – № 192. – PP. 85–102.

11. Studies of Reaction Kinetics of Methane Hydrate Dissociation in Porous Media / G.J. Moridis, Y. Seol, T.J. Kneafsey // *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates*. – Trondheim, 2005. – Vol. 1. – PP. 21–30.

12. *Gas hydrate in natural conditions / V.A. Ystomyn, V.C. Yakushev*. – Moscow: Nedra, 1992. – 236 p. [in Russian]

Стаття надійшла 22.11.2012.

Рекомендована до друку
д.т.н., проф. Воробйов В.В.