

## Математическое моделирование некоторых особенностей диссоциации газовых гидратов

Евгений П. Запорожец<sup>1</sup> zep1945@inbox.ru  
Никита А. Шостак<sup>1</sup> nikeith@mail.ru

<sup>1</sup> Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, г. Краснодар, 350051, Россия

**Реферат.** В современной нефтяной и газовой промышленности специалистам зачастую приходится решать многоплановые задачи, связанные с процессами диссоциации техногенных и природных газовых гидратов. Известные методы расчета и исследования диссоциации в основном описывают этот процесс с подводом к гидрату тепла. Однако при использовании для диссоциации метода снижения давления проявляются состояния метастабильности гидратов – эффекты самоконсервации и консервации, открытые российскими и зарубежными исследователями. Имеющиеся в литературе описания эффектов метастабильности получены в результате экспериментов с гидратами из однокомпонентных газов и для конкретных термобарических условий. Имеющиеся зависимости для одних гидратных систем не распространяются на другие, из-за чего их прямое применение при решении практических задач, например, с добычей газа из природных или ликвидацией техногенных гидратов в широком диапазоне термобарических условий затруднительно. Поэтому создание метода расчета основных параметров процесса диссоциации гидратов из многокомпонентных газов является актуальным. В статье представлена разработанная физико-математическая модель особенностей процесса диссоциации гидратов при изотермическом снижении давления окружающей его среды. С помощью этих моделей рассчитываются параметры процесса диссоциации гидратов, включаящего проявления состояний их метастабильности. Полученные при разработке модели математические зависимости, связывающие параметры особенностей процесса диссоциации гидратов с текущими параметрами среды, а также с термобарическими условиями процесса их образования (т.е. с их «историей») могут быть использованы при решении практических задач по обеспечению надежности и бесперебойности функционирования систем нефтяной и газовой промышленности. Кроме того, полученные зависимости могут быть использованы при освоении перспективных запасов углеводородов, находящихся в гидратном состоянии в недрах и донных отложениях континентальных шельфов, а также для интенсификации добычи нефти и газа с использованием гидратных технологий.

**Ключевые слова:** газ, гидраты, диссоциация гидратов, изобарический подвод тепла, изотермическое снижение давления, особенности диссоциации, параметры гидратов

## Mathematical modeling of some features of gas hydrates dissociation

Evgenii P. Zaporozhets<sup>1</sup> zep1945@inbox.ru  
Nikita A. Shostak<sup>1</sup> nikeith@mail.ru

<sup>1</sup> Kuban State Technological University, Moscovskaya Str, 2 Krasnodar, 350051, Russia

**Summary.** In the modern oil and gas industry, specialists often have to solve multifaceted problems associated with processes of dissociation of technogenic and natural gas hydrates. Known methods of calculation and dissociation studies mainly describe this process with the supply to heat hydrate. However, when using the method of pressure reduction for dissociation, hydrate metastability states are manifested - self-preservation and conservation effects, discovered by Russian and foreign researchers. Available in the literature descriptions of the effects of metastability were obtained as a result of experiments with hydrates from one-component gases and for specific thermobaric conditions. The existing dependencies for some hydrate systems do not apply to others, so that their direct application in solving practical problems, for example, with the extraction of natural gas or the elimination of man-made hydrates in a wide range of thermobaric conditions, is difficult. Therefore, the creation of a method for calculating the main parameters of the dissociation of hydrates from multicomponent gases is relevant. The article presents the developed physico-mathematical model of the features of hydrate dissociation process under isothermal pressure decrease of its environment. With the help of these models, the parameters of the hydrate dissociation process, including manifestations of their metastability states, are calculated. The mathematical dependencies connecting the parameters of the hydration dissociation process with the current parameters of the medium, as well as with the thermobaric conditions of the process of their formation (i.e. with their "history") can be used to solve practical problems of ensuring reliability and continuity of functioning systems of oil and gas industry. In addition, the obtained dependences can be used to develop promising reserves of hydrocarbons that are in the hydrate state in the depths and bottom sediments of the continental shelves, as well as to intensify oil and gas production using hydrate technologies.

**Keywords:** gas, hydrates, dissociation of hydrates, isobaric heat supply, isothermal pressure decrease, dissociation features, hydrate parameters

### Введение

Диссоциация газовых гидратов (далее просто гидратов) является сложным процессом, кинетика которого зависит от термобарического и фазового состояния среды, окружающей гидрат и «истории» их образования, т.е. температуры и давления, компонентного состава газа-гидратообразователя. Процесс диссоциации, осуществляемый в промышленных условиях, с комбинацией этих факторов зачастую приводит к непредсказуемым

результатам. В частности, при изотермическом сбросе давления до величины ниже равновесной проявляется состояние метастабильности гидратов, выражающееся эффектами самоконсервации и консервации. Процесс диссоциации гидратов, находящихся в этом состоянии, характеризуется его замедлением настолько, что гидраты продолжают существовать длительное время, хотя по данным из фазовых диаграмм они должны разлагаться.

Для цитирования

Запорожец Е.П., Шостак Н.А. Математическое моделирование некоторых особенностей диссоциации газовых гидратов // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 2. С. 313–322. doi:10.20914/2310-1202-2018-2-313-322

For citation

Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Mathematical modeling of some features of gas hydrates dissociation. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 2. pp. 313–322. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-2-313-322

Предупреждение или использование в технологиях газовой и нефтяной промышленности метастабильности в процессе диссоциации гидратов требуют умения рассчитывать ее параметры. Для решения этой проблемы необходимо развивать физико-математический аппарат.

Известные методы расчета и исследования диссоциации в основном описывают этот процесс с подводом к гидрату тепла. Однако при использовании для диссоциации метода снижения давления проявляются состояния метастабильности гидратов – эффекты самоконсервации и консервации, открытые российскими и зарубежными исследователями В.С. Якушевым, В.А. Истоминым [1], Д.В. Дэвидсоном (D.W. Davidson) [2] и Ю.П. Хэндой (Y.P. Handa) [3]. Имеющиеся в литературе описания эффектов метастабильности получены в результате экспериментов с гидратами из однокомпонентных газов и для конкретных термобарических условий. Имеющиеся зависимости для одних гидратных систем не распространяются на другие, в связи с чем их применение при решении практических задач, например, с добычей газа из природных гидратов или ликвидацией техногенных в широком диапазоне термобарических условий затруднительно. Поэтому создание метода расчета основных параметров процесса диссоциации гидратов, состоящих из многокомпонентных газов, в широком диапазоне изменения давления является актуальной задачей.

С целью ее решения разработана физико-математическая модель, описывающая особенности диссоциации гидратов в изотермических условиях снижения давления окружающей гидрат среды ниже величины равновесного давления его существования.

### Результаты и обсуждение

При разработке модели в качестве граничных условий принято то, что:

- гидрат образован из одно- или многокомпонентного газа;
- гидрат состоит из наиболее распространенных в природе кристаллических структур КС-I и КС-II;
- исходное давление внутри гидрата постоянно и равняется величине, соответствующей условиям его образования;
- температура окружающей гидрат среды постоянна и равняется температуре его образования;
- гидрат, находясь в окружающей среде, может свободно диссоциировать, не повышая ее давления.

В зависимости от разности давлений внутри гидрата  $P_1$  и окружающей его среды  $P_2$  процесс диссоциации может протекать следующим образом.

Когда величина этой разности меньше или равна прочности  $\sigma$  гидрата на растяжение

$$1 \geq \frac{P_1 - P_2}{\sigma} \quad (1)$$

сохраняется его механическая целостность.

Если величина этой разности больше величины  $\sigma$

$$\frac{P_1 - P_2}{\sigma} > 1 \quad (2)$$

гидрат, согласно закону Гука, механически разрушается.

Прочность на растяжение зависит от внутренней морфологии гидрата, на которую влияют состав газа-гидратообразователя, степени заполнения им полостей кристаллической решетки, содержания в ней воды, давления и температуры роста кристаллов и т. д.:

$$\sigma = f_1(y; \theta; n; P; T) \quad (3)$$

В то же время, в характеристику внутренней морфологии гидрата в качестве основного параметра входит его плотность, которая также зависит от вышеперечисленных факторов:

$$\rho_h = f_2(y; \theta; n; P; T) \quad (4)$$

Кроме этого, внутренняя морфология гидрата характеризуется межкристаллитными взаимодействиями, объединяющими и связующими между собой кристаллы гидрата. В первом приближении эти взаимодействия можно выразить через основные параметры  $\sigma$  и  $\rho_h$ , отражающие внутреннюю морфологию гидрата:

$$\phi = \frac{\sigma}{\rho_h} \quad (5)$$

Величина  $\phi$  имеет размерность кДж/кг. Выражение (5) в принципе отражает удельную энергию межкристаллитных связей внутренней морфологии гидрата. Для ее нахождения необходимо знать величины  $\sigma$  и  $\rho_h$ . Плотность гидрата  $\rho_h$  рассчитывается по методике [4].

Аналитическое определение величины  $\sigma$  затруднено отсутствием вида функции  $f_1$ . В связи с этим авторы определяли прочность гидратов, основываясь на известном факте [5], что прочность гидрата примерно в полтора-два раза превышает прочность льда. Используя экспериментальные данные [6] о прочности льда на растяжение, рассчитывались величины прочности гидратов на растяжение. В результате чего получена область примерных значений прочности гидратов в диапазоне температур от 230 до 280 К, изображенная на рисунке 1.

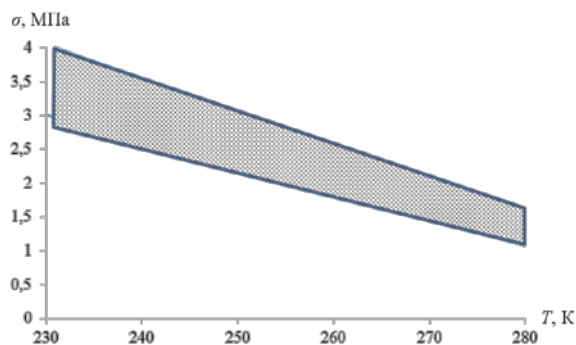


Рисунок 1. Область значений прочности гидратов на растяжение  $\sigma$  в зависимости от температуры  $T$

Figure 1. The range of strengths of hydrates for tension  $\sigma$  as a function of temperature  $T$

В зависимости от прочности на растяжение процесс диссоциации может протекать по двум основным направлениям, схематично представленным на рисунках 2 и 3, с сохранением механической целостности гидрата или при его разрушении.

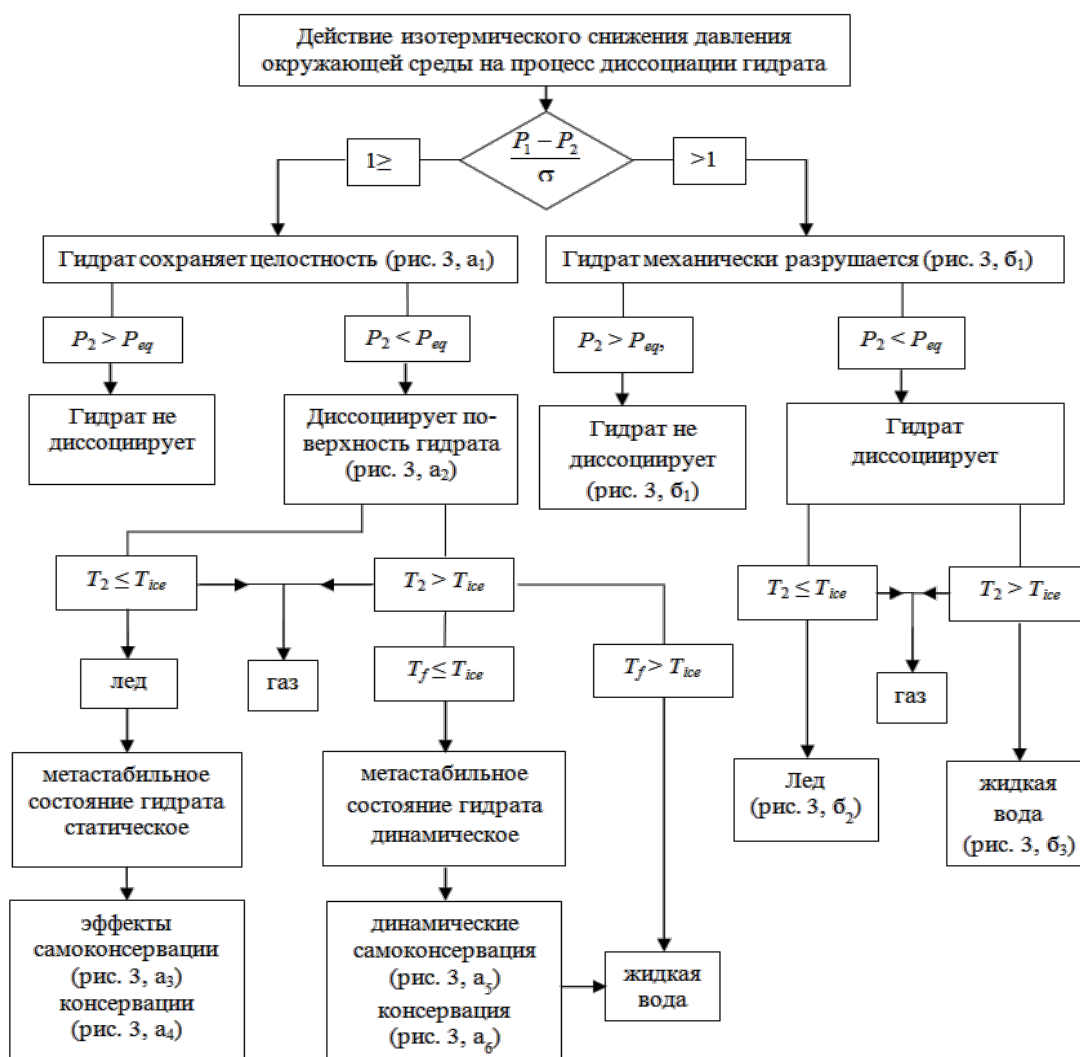


Рисунок 2. Схема направлений течения процесса разрушения и диссоциации гидрата при изотермическом снижении давления окружающей его среды:  $P_1$  – давление внутри гидрата;  $P_2$  – давление среды, окружающей среды;  $\sigma$  – механическая прочность гидрата на растяжение;  $P_{eq}$  – давление существования гидрата на линии его равновесия;  $T_2$  – температура среды, окружающей гидрата;  $T_{ice}$  – температура воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз;  $T_f$  – температура на поверхности гидрата

Figure 2. Scheme of the directions of flow of the process of destruction and dissociation of the hydrate under isothermal reduction of the pressure of its environment:  $P_1$  is the pressure inside the hydrate;  $P_2$  is the pressure of the medium, the environment;  $\sigma$  is the mechanical strength of the hydrate for tension;  $P_{eq}$  – the pressure of the existence of hydrate on the line of its equilibrium;  $T_2$  is the temperature of the medium surrounding the hydrate;  $T_{ice}$  – water temperature on the line of its equilibrium of liquid and solid phases;  $T_f$  is the temperature at the surface of the hydrate

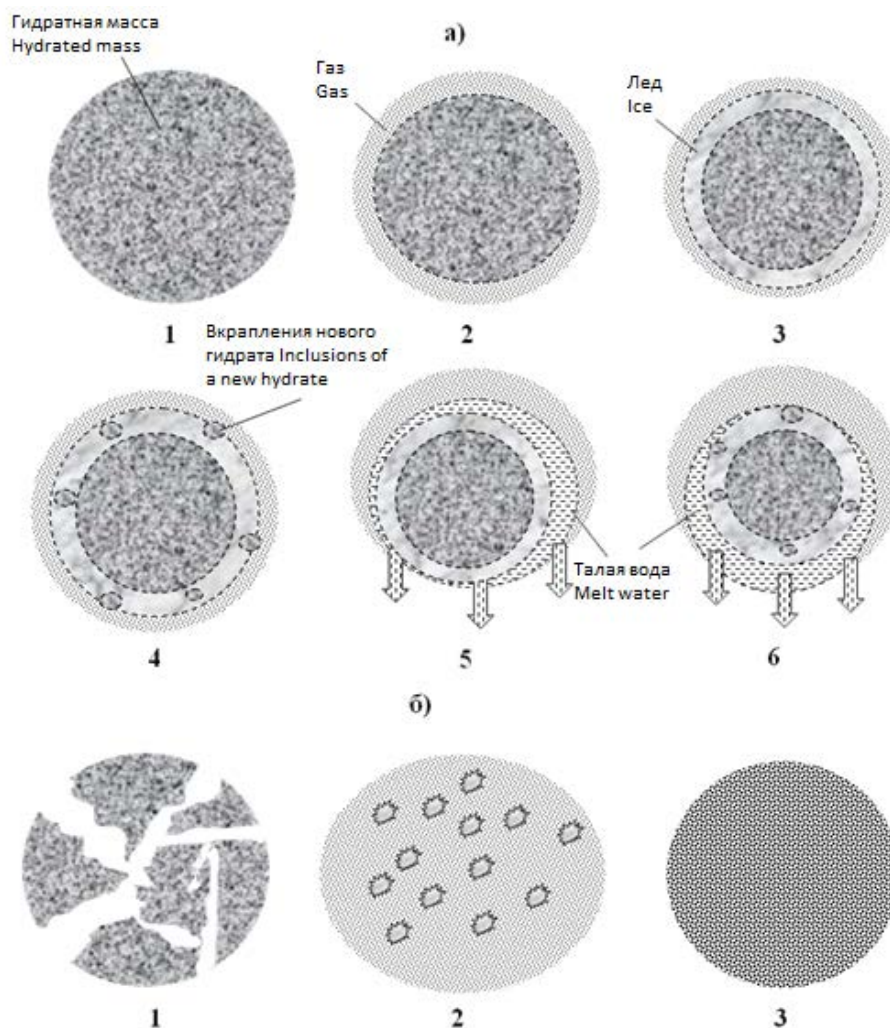


Рисунок 3. Разрушение и диссоциация гидрата от разности давлений  $\Delta P$  окружающей среды и внутри гидрата: а) –  $(\Delta P / \sigma) \leq 1$ : а<sub>1</sub> – гидрат сохраняет целостность; а<sub>2</sub> – диссоциирует поверхность гидрата; а<sub>3,4</sub> – статическое метастабильное состояние гидрата (эффекты самоконсервации и консервации); а<sub>5,6</sub> – динамическое метастабильное состояние (динамические самоконсервация и консервация); б) –  $(\Delta P / \sigma) > 1$ : б<sub>1</sub> – механическое разрушение гидрата; б<sub>2,3</sub> – диссоциация разрушенного гидрата на газ и диспергированные лед и жидкую воду

Figure 3. The destruction and dissociation of the hydrate from the pressure difference  $\Delta P$  of the environment and inside the hydrate: а) –  $(\Delta P / \sigma) \leq 1$ : а<sub>1</sub> – hydrate preserves integrity; а<sub>2</sub> – dissociates the surface of the hydrate; а<sub>3,4</sub> – static metastable state of hydrate (effects of self-conservation and conservation); а<sub>5,6</sub> – dynamic metastable state (dynamic self-preservation and conservation); б) –  $(\Delta P / \sigma) > 1$ : б<sub>1</sub> – mechanical destruction of hydrate; б<sub>2,3</sub> – dissociation of the destroyed hydrate into gas and dispersed ice and liquid water

#### Диссоциация механически целого гидрата

Если выполняется условие (1) и в случае, когда давление окружающей среды  $P_2$  больше давления существования гидрата на линии его равновесия  $P_{eq}$

$$P_2 > P_{eq} \quad (6)$$

диссоциации в плане распада гидратной системы на молекулярном уровне не происходит (не разрушается кристаллическая решетка). Таким образом, при условиях (1) и (6) гидрат не разрушается и не диссоциирует (рис. 3, а<sub>1</sub>).

С продолжением снижения давления окружающей среды до величины, меньшей давления гидрата на линии его равновесия  $P_{eq}$

$$P_2 < P_{eq} \quad (7)$$

и при выполнении условия (1) сохраняется механическая целостность гидрата, но его поверхность диссоциирует с разложением кристаллической структуры на газ и воду (рисунок 3, а<sub>2</sub>). При этом вода находится в твердом или жидком состоянии.

Вода находится в стабильном твердом состоянии при давлении  $P_2$  и температуре окружающей гидрат среды  $T_2$  меньшей или равной величины  $T_{ice}$  температуры воды на линии ее равновесия твердой и жидкой фаз:

$$T_2 \leq T_{ice} \quad (8)$$

Температура  $T_{ice}$  воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз зависит от давления окружающей ее среды  $P_2$  и рассчитывается в диапазоне от 0.1 до 210 МПа по формуле, полученной авторами на основе обобщения экспериментальных данных [7]:

$$T_{ice} = 273.16 - 0.0731 \cdot P_2 - 0.0002 \cdot P_2^2 \quad (9)$$

При выполнении условия (8) на поверхности гидрата накапливается лед (рисунок 3, а3) и газовая фаза, высвобождающаяся в процессе диссоциации, вынуждена диффундировать сквозь него. В связи с тем, что величины коэффициентов диффузии газа сквозь лед невелики, например, в диапазоне температур 168.00–272.65 К для метана они составляют  $10^{-14}$ – $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с [8], этот процесс медленный. Общее количество молекул газа  $N_G$ , диффундирующего через поверхностный слой за счет разности давлений внутри шарообразного гидрата массой в 1 кг и плотностью  $\rho_h$ , кг/м<sup>3</sup>, и окружающей его среды рассчитывается из уравнения:

$$N_G = D_{ice} \cdot \frac{f \cdot \tau}{k_B \cdot T_2 \cdot \delta} \cdot (P_1 - P_2) \quad (10)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана ( $1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К);  $D_{ice}$  – коэффициент диффузии газа через лед, м<sup>2</sup>/с;  $f$  и  $\delta$  – площадь и толщина поверхностного слоя, м<sup>2</sup> и м;  $\tau$  – время процесса диффузии, с.

Толщина  $\delta$  льда в процессе диссоциации поверхности гидрата увеличивается за счет его накопления, что ведет к замедлению выделения газа и, следовательно, к уменьшению интенсивности процесса.

В этом случае состояние гидрата метастабильно, а его проявление в таком виде называют эффектом самоконсервации [9].

Скорость выделения диффундирующего газа сквозь лед рассчитывается по уравнению [кг/с]:

$$W = \frac{N_G \cdot M_G}{N_A \cdot \tau} = D_{ice} \cdot \frac{f \cdot M_G}{N_A \cdot k_B \cdot T_2 \cdot \delta} \cdot (P_1 - P_2) \quad (11)$$

где  $N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $M_G$  – молекулярная масса газовой фазы, выделяющейся из гидрата, кг/моль.

Скорость диссоциации гидрата в таком метастабильном состоянии определяется по формуле:

$$W_{h1} = \frac{W}{X} \quad (12)$$

где  $X$  – массовая доля газа в гидрате:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{k_I} m_{G_{desI}i}}{8} + \frac{\sum_{i=1}^{k_{II}} m_{G_{desII}i}}{24} \quad (13)$$

где  $m_{G_{desI}i}$ ,  $m_{G_{desII}i}$  – количество молекул  $i$ -го компонента выделяющегося газа из полостей гидратных структур КС-I и КС-II (может быть рассчитано по методике [10]);  $k_I$  и  $k_{II}$  – число компонентов газа, выделяющегося из гидратных структур КС-I и КС-II; 8 и 24 – количество малых и больших полостей в кристаллических решетках гидратных структур КС-I и КС-II.

Для оценки кинетики процесса диссоциации гидрата, находящегося в состоянии самоконсервации, на рисунке 4 представлена графическая зависимость скорости диссоциации от разности давлений  $\Delta P$  внутри гидрата и окружающей его среды.

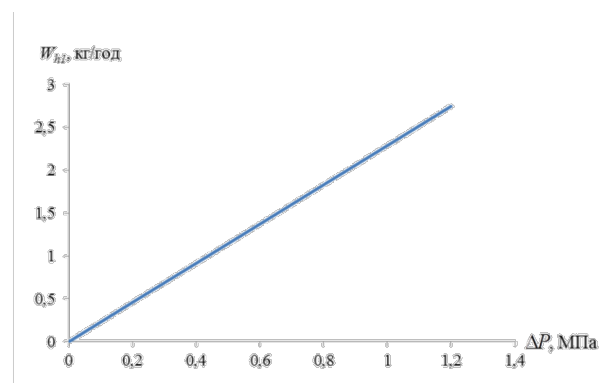


Рисунок 4. Зависимость скорости  $W_{h1}$  диссоциации гидрата метана при его статическом метастабильном состоянии от разности давлений  $\Delta P$

Figure 4. Dependence of the dissociation rate  $W_{h1}$  of methane hydrate under its static metastable state on the pressure difference  $\Delta P$

Зависимость получена для скорости  $W_{h1}$  диссоциации 1 кг шарообразного гидрата метана плотностью 913 кг/м<sup>3</sup>, от воздействия разности давлений  $\Delta P = P_1 - P_2$ , МПа ( $P_1 = 2.7$  МПа), при температуре  $T_2 = 272.65$  К поверхностного слоя толщиной  $\delta = 1$  мм и коэффициенте диффузии газа через лед  $D_{ice} = 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с.

Как видно из графика, диссоциация гидрата протекает достаточно медленно. При этом необходимо отметить, что ее скорость в процессе будет снижаться в связи с уменьшением объема и площади его поверхности. Если поверхностный слой льда накапливается, скорость процесса диссоциации также уменьшается. Поэтому ее действительные значения будут меньше, представленных на графике (рисунок 4), что согласуется с результатами экспериментальных исследований [11].

Если в газе, диффундирующем сквозь лед, имеются компоненты, из которых могут

образовываться новые гидраты, стабильные при давлении окружающей среды  $P_2$  и условиях (1) и (8), то поверхностный слой будет состоять из смеси льда и нового гидрата – эффект консервации (рисунок 3, а<sub>4</sub>). Расчет образования новых гидратов выполняется по методике [10].

Общее количество молекул газа  $N_G$ , диффундирующего через поверхностный слой, состоящий из смеси льда и нового гидрата, за счет разности давлений внутри гидрата и окружающей его среде рассчитывается из уравнения:

$$N_G = \frac{f \cdot \tau}{k_B \cdot \delta} \cdot (P_1 - P_2) \times \left[ Y \cdot \frac{D_{ice}}{T_2} + (1 - Y) \cdot \frac{D_h}{T_2} \right] \quad (14)$$

где  $D_h$  – коэффициент диффузии газа через новый гидрат, м<sup>2</sup>/с;  $Y$  – доля газа, проходящего сквозь лед;  $(1 - Y)$  – доля газа, проходящего сквозь гидрат.

Величины коэффициентов диффузии газа сквозь лед невелики, а через гидрат их значения еще меньше и составляют, например, для метана  $(1 \div 7) \times 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с [12] в диапазоне температур 296.25–270.45 К, а для пропана  $(10^{-14} - 10^{-15})$  м<sup>2</sup>/с [13] в диапазоне температур 275.15–277.25 К. Учитывая то, что коэффициенты диффузии газа сквозь гидрат на два порядка меньше, чем через лед, в уравнении (14) вторым слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь и при инженерных расчетах диссоциации гидрата, находящегося в метастабильном состоянии, допустимо пользоваться уравнениями (10) – (13).

Если соблюдаются условие (7) и неравенство

$$T_2 > T_{ice} \quad (15)$$

то к гидрату из окружающей среды притекает тепло. Если при (15) удельное количество тепла  $q$ , кДж/кг, больше или равно сумме удельных энергий диссоциации гидрата  $E_{dis}$  и адиабатического расширения  $E_{exp}$  выделившегося при этом газа

$$q \geq E_{dis} + E_{exp} \quad (16)$$

то гидрат разлагается до жидкой воды и газа.

Величины  $E_{dis}$  и  $E_{exp}$  рассчитываются из уравнений:

$$E_{dis} = E_{des_I} + E_{des_{II}} - L_{h-ice_I} + \quad (17)$$

$$+ L_{h-ice_{II}} + H_{ice} \cdot (n_I + n_{II})$$

$$E_{exp} = X \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R_{const}}{M_G} \times \quad (18)$$

$$\times T_2 \cdot \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

где  $E_{des_I}$  и  $E_{des_{II}}$  – энергии десорбции, затрачиваемые на выделение газа из гидратных полостей кристаллических структур КС-I и КС-II, кДж/кг;  $L_{h-ice_I}$  и  $L_{h-ice_{II}}$  – энергии трансформации гидратных структур КС-I и КС-II влед, кДж/кг;  $H_{ice}$  – энергия плавления льда (330–340 кДж/кг);  $n_I$  и  $n_{II}$  – гидратные числа для гидратов кристаллических структур КС-I и КС-II;  $\gamma$  – показатель адиабаты для выделившейся газовой фазы (для многоатомных газов  $\gamma \approx 1.2867$ );  $R_{const} = 8.314$  кДж/(кмоль×К) – универсальная газовая постоянная;  $M_G$  – молекулярная масса газовой фазы, выделяющейся из гидрата, кг/кмоль. Энергетические параметры в выражении (17) рассчитываются по методике [10].

За счет расширения выделяющегося газа температура на поверхности гидрата  $T_f$  приобретает величину, рассчитываемую по формуле:

$$T_f = T_2 \cdot \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \quad (19)$$

В случае

$$T_f > T_{ice} \quad (20)$$

вода остается в жидком состоянии.

Если температура на поверхности гидрата меньше или равна температуры образования льда

$$T_f \leq T_{ice} \quad (21)$$

то на поверхности гидрата за счет выделяющегося в процессе диссоциации холода образуется слой льда (рисунок 3, а<sub>5</sub>), возможно, с содержанием нового гидрата (рисунок 3, а<sub>6</sub>). Такой слой находится в динамически равновесном состоянии, т. е. он образуется с внутренней стороны диссоциирующего гидрата и тает под воздействием тепла окружающей среды. Проявляется эффект динамической консервации (рисунок 3, а<sub>6</sub>). В случае образования на поверхности гидрата слоя из тающего льда и воды – эффект динамической самоконсервации (рисунок 3, а<sub>5</sub>). Оба этих эффекта служат примером динамического метастабильного состояния гидрата.

Поскольку поверхностный слой образуется и тает, скорость диссоциации гидрата зависит от диффузионных процессов сквозь поверхностный слой и от теплового воздействия на него. В связи с тем, что для поверхностного слоя, находящегося в динамическом состоянии, характерны переходные явления, проявляющиеся в исчезновении его сплошности и ее восстановлении, математически учесть диффузионные процессы в кинетике диссоциации очень сложно. Поэтому при описании кинетики процесса диссоциации принято то, что во время



этого процесса на гидрат влияют энергии тепла и депрессии. Скорость диссоциации гидрата при его динамическом метастабильном состоянии рассчитывается по формуле:

$$W_{h_2} = \frac{Q + \frac{(P_1 - P_2) \cdot V}{\tau_p}}{E_{dis} + E_{exp}} \quad (22)$$

где  $V$  – удельный объем 1 кг гидрата,  $m^3$ , плотностью  $\rho_h$ ,  $kg/m^3$ ;  $\tau_p$  – интервал времени, в течение которого происходило снижение давления от значения  $P_1$  до величины  $P_2$ , с;  $Q$  – тепло, притекающее из окружающей среды к гидрату,  $kJ/s$ :

$$Q = K \cdot f \cdot (T_2 - T_f) \quad (23)$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи,  $Dj/(c \cdot m^2 \cdot K)$ , зависящий от состояния и динамики среды, поверхностных (шероховатость, форма) и структурных (пористость, проницаемость) параметров гидрата.

Для оценки кинетики процесса диссоциации гидрата в этих условиях на рисунке 5 представлена графическая зависимость скорости  $W_h$  диссоциации 1 кг шарообразного гидрата метана плотностью  $913 kg/m^3$ , от разности давлений  $P_1$  и  $P_2$  при  $P_1 = 6.2 MPa$ , температуре окружающей среды  $280 K$  и коэффициенте теплопередачи  $10 Dj/(c \cdot m^2 \cdot K)$  и времени  $\tau = 10 c$ .

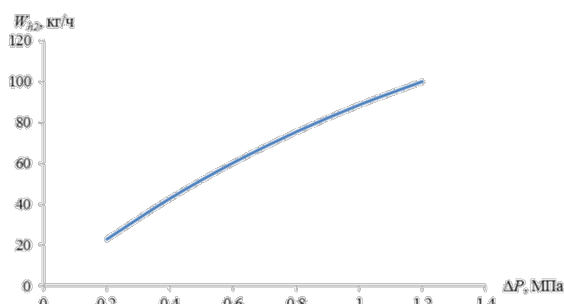


Рисунок 5. Скорость  $W_{h2}$  диссоциации гидрата метана при его динамическом метастабильном состоянии в зависимости от разности давлений  $\Delta P$

Figure 5. The  $W_{h2}$  dissociation rate of methane hydrate at its dynamic metastable state as a function of the pressure difference  $\Delta P$

Как видно из графиков на рисунке 4 и 5, скорость диссоциации гидратов, находящихся в статическом и динамическом метастабильных состояниях различаются. Причем, величина скорости диссоциации гидрата в динамическом метастабильном состоянии превышает скорость его диссоциации в статическом метастабильном состоянии более чем в  $10^6$  раз.

Основной особенностью диссоциации гидрата в условиях сохранения его механической целостности является то, что процесс происходит на его поверхности с разложением кристаллической структуры на газ и воду.

Если температура окружающей среды меньше температуры воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз, то диссоциирующая поверхность переходит в статическое метастабильное состояние, проявляющееся в виде образования на ней льда и, возможно, нового гидрата – эффектов самоконсервации и консервации. Диссоциация гидрата в этом случае в основном происходит за счет диффузии газа сквозь лед. Поэтому статическое метастабильное состояние замедляет скорость диссоциации гидрата и способствует продлению времени его существования.

В случае, когда температура окружающей среды превышает температуру воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз, диссоциирующая поверхность гидрата переходит в динамическое метастабильное состояние, характеризующееся таянием льда за счет тепла окружающей среды. В этом случае скорость диссоциации зависит от тепловой энергии и энергии депрессии. Поэтому ее величина существенно превышает скорость диссоциации гидрата в условиях статической метастабильности.

#### Депрессионный процесс механического разрушения и диссоциации гидрата

Процесс механического разрушения гидрата по всему объему за счет депрессионного воздействия (2) может не сопровождаться диссоциацией на молекулярном уровне (рисунок 3, б), если величина давления окружающей среды больше величины равновесного давления гидрата (6). В этом случае, скорость его разрушения,  $kg/s$ , выражается в виде:

$$W_{h_3} = \frac{V \cdot (P_1 - P_2)}{\tau_p \cdot \phi} \quad (24)$$

Механическое разрушение гидрата под действием депрессии может идти до частиц микрометрических размеров. Необходимо отметить, что частицы могут: находиться в свободном диспергированном состоянии, коалесцировать, образовывать конгломераты. В связи с чем, суммарная площадь  $f$  частиц, взаимодействующих с окружающей средой, в зависимости от их состояния может различаться на несколько порядков.

Дальнейшее уменьшение давления окружающей среды ниже величины равновесного давления гидрата

$$P_2 < P_{eq} \quad (25)$$

приводит к диссоциации механически разрушенного гидрата.

Когда температура окружающей среды меньше или равна температуре воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз

$$T_2 \leq T_{ice}$$

и при превышении или равенстве удельной энергии депрессии суммы удельных энергий межкристаллитных связей  $\phi$ , разложения кристаллической решетки гидрата  $E_{ice}$  и расширения  $E_{exp}$  выделяющегося из нее газа

$$\frac{P_1 - P_2}{\rho_h} \geq \phi + E_{ice} + E_{exp} \quad (26)$$

$$E_{ice} = E_{des_I} + E_{des_{II}} - L_{h-ice_I} + L_{h-ice_{II}} \quad (27)$$

происходит диссоциация механически разрушенного гидрата до свободного газа и льда (рисунок 3, б<sub>2</sub>).

При температуре окружающей среды, превышающей температуру воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз

$$T_2 > T_{ice}$$

и удельной энергии депрессии большей или равной сумме удельных энергий межкристаллитных связей  $\phi$ , диссоциации гидрата  $E_{dis}$  и расширения  $E_{exp}$  выделяющегося газа

$$\frac{P_1 - P_2}{\rho_h} \geq \phi + E_{dis} + E_{exp} \quad (28)$$

то процесс диссоциации происходит до свободного газа и жидкой фазы воды (рисунок 3, б<sub>3</sub>).

Поскольку механическое разрушение гидрата может идти до частиц микрометрических размеров, выделяемые в процессе диссоциации лед и жидкая вода находятся в диспергированном состоянии (рисунок 3, б<sub>2</sub> и б<sub>3</sub>).

Величины скоростей разрушения и диссоциации гидрата при условиях (26) и (28), соответственно, до льда и воды под воздействием депрессии рассчитываются по формулам:

$$W_{h_{ice}} = \frac{\frac{V \cdot (P_1 - P_2)}{\tau_P} + Q'}{\phi + E_{ice} + E_{exp}} \quad (29)$$

$$W_{h_{dis}} = \frac{\frac{V \cdot (P_1 - P_2)}{\tau_P} + Q'}{\phi + E_{dis} + E_{exp}} \quad (30)$$

В (29) и (30)  $Q'$  – тепло, притекающее из окружающей среды к частицам механически разрушенного гидрата в процессе их диссоциации, кДж/с:

$$Q' = f' \cdot K \cdot (T_2 - T_f) \quad (31)$$

где  $f'$  – суммарная площадь, м<sup>2</sup>, частиц механически разрушенного гидрата, контактирующих с окружающей средой.

Для оценки кинетики процесса диссоциации механически разрушенного гидрата на рисунке 6 представлены графические зависимости скоростей  $W_{h_{ice}}$  и  $W_{h_{dis}}$  диссоциации гидрата метана с  $\rho_h = 913 \text{ кг/м}^3$  и  $\sigma = 1.5 \text{ МПа}$ , от разности давлений  $P_1$  и  $P_2$  при исходном давлении  $P_1 = 3.5 \text{ МПа}$ , температурах окружающей среды, соответственно, 270 и 275 К, коэффициенте теплопередачи  $100 \text{ Дж/(с} \times \text{м}^2 \times \text{К)}$  к суммарной площади частиц  $1 \text{ м}^2$  и времени  $\tau = 10 \text{ с}$ .

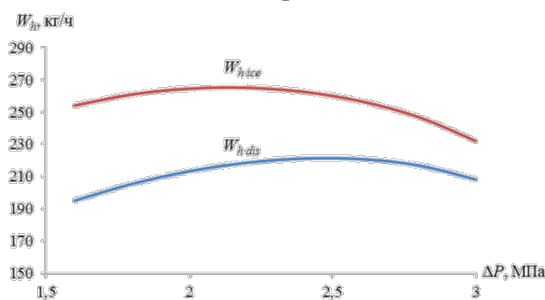


Рисунок 6. Скорость разрушения и диссоциации гидрата, соответственно, до льда  $W_{h_{ice}}$  и воды  $W_{h_{dis}}$  под воздействием депрессии  $\Delta P$

Figure 6. The rate of destruction and dissociation of the hydrate, respectively, to ice  $W_{h_{ice}}$  and water under the influence  $W_{h_{dis}}$  of depression  $\Delta P$

Как видно из графиков на рисунке 6, процесс разрушения и диссоциации гидрата до льда происходит интенсивнее, чем до жидкой воды в связи с тем, что при прочих равных условиях процесса удельные энергетические затраты на разложение кристаллической решетки гидрата до льда  $E_{ice}$  (27) меньше чем на диссоциации гидрата до жидкой воды  $E_{dis}$  (17). Значения скоростей на обоих графиках вначале растут, имеют максимум, а затем уменьшаются. Уменьшение скорости диссоциации объясняется тем, что с увеличением депрессии  $\Delta P$  уменьшается температура  $T_f$  (19) на поверхности диссоциирующих частиц и интенсивно увеличивается количество энергии  $E_{exp}$  (18), затрачиваемой на расширение выделяющегося газа.

Механическое разрушение гидрата под действием депрессии может идти до частиц микрометрических размеров, взаимодействующих с окружающей средой. Частицы могут находиться в диспергированном состоянии, коалесцировать и образовывать конгломераты. В зависимости от агрегатного состояния частиц, их взаимодействие с окружающей средой осуществляется интенсивно или замедленно. Во время этого взаимодействия, если давление окружающей среды превышает равновесное давление гидратов, то диссоциации не происходит.



В противном случае, если имеет место диссоциация гидрата с выделением газа и перестроением кристаллической решетки до льда или жидкой воды. Такая диссоциация происходит в условиях превышения удельной энергии депрессии над суммой удельных энергий межкуристаллитных связей, разложения кристаллической решетки и расширения газа, выделяющегося в этом процессе. Интенсивность процесса диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации его целого образца. Выявлено, что диссоциация гидрата до льда происходит интенсивнее, чем до жидкой воды, при этом обоих случаях скорость диссоциации вначале растет, имеет максимум, а затем уменьшается. Этот экстремум обусловлен влиянием интенсивного роста энергии, затрачиваемой на расширение газа, выделяющегося в процессе диссоциации в зависимости от депрессионного воздействия на гидрат.

### Заключение

Разработанная модель охватывает особенности процесса диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов. С ее помощью рассчитываются условия и кинетические параметры процессов механического разрушения и диссоциации гидратов от изотермического депрессионного воздействия; проявления статических и динамических метастабильных состояний механически целых диссоциирующих гидратов.

С ее помощью выявлено:

— статические метастабильные состояния механически целых гидратов возникают в условиях снижения давления окружающей среды меньше равновесного существования гидратов и при температуре окружающей среды, не превышающей температуру чистой воды на линии ее равновесия твердой и жидкой фаз;

— динамические метастабильные состояния механически целых гидратов характеризуются возникновением на диссоциирующей поверхности гидратов слоя льда, который тает под воздействием тепла окружающей среды;

— диссоциация гидратов в статических метастабильных состояниях происходит очень медленно, и они в таком состоянии могут существовать в течение длительного времени;

— диссоциация гидратов при динамических метастабильных состояниях более интенсивна, чем при статических;

— интенсивность процесса диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации его целого образца, причем диссоциация гидрата до льда происходит интенсивнее, чем до жидкой воды, при этом обоих случаях скорость диссоциации вначале растет, имеет максимум, а затем уменьшается.

Полученные при разработке модели физико-математические зависимости, связывающие параметры особенностей процесса диссоциации гидратов с текущими параметрами среды, а также с термобарическими условиями процесса их образования (т. е. с их «историей») могут быть использованы при решении практических задач по обеспечению надежности и бесперебойности функционирования систем нефтяной и газовой промышленности. Кроме того, полученные математические зависимости могут быть использованы при освоении перспективных запасов углеводородов, находящихся в гидратном состоянии в недрах и донных отложениях континентальных шельфов, а также для интенсификации добычи нефти и газа с использованием гидратных технологий.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60108.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Якушев В.С., Истомин В.А. Особенности существования газовых гидратов в породах при отрицательных температурах // Геохимия. 1990. № 6. С. 899.
- 2 Davidson D.W., Carg S.K., Gough S.R., Handa Y.P. et al. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. № 4. P. 619.
- 3 Handa Y.P. Calorimetric determinations of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 9. P. 891.
- 4 Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Adsorption-Energy Model of the Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 3. P. 306–312. DOI: 10.1134/S0040579515030173

- 5 Трофимук А.А., Макогон Ю.Ф., Толкачев М.В., Черский Н.В. Особенности обнаружения разведки и разработки газогидратных залежей // Геология и геофизика. 1984. № 9. С. 3.
- 6 Войтковский К.Ф. Основы гляциологии. М.: Наука, 1999. 256 с.
- 7 Wagner W., Saul A., Pruss A. International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1994. V. 23. № 3. P. 515.
- 8 Hori A., Hondoh T. Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method // Can. J. Phys. 2003. V. 81. P. 251–259.
- 9 Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.

10 Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Method for Calculating the Parameters of Formation of Hydrates from Multicomponent Gases // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90. № 9. P. 1843–1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338

11 Мельников В.П., Нестеров А.Н., Поденко Л.С., Решетников А.М. и др. Метастабильные состояния газовых гидратов при давлениях ниже давления равновесия лед-гидрат-газ // Криосфера Земли. 2011. Т. XV. № 4. С. 80–83.

12 Weiguo L., Qianqian L., Yongchen S. et al. Diffusion Theory of Formation of Gas Hydrate from Ice Powder without Melting // Energy Procedia. 2014. № 61. P. 513.

13 Шабаров А.Б., Ширшова А.В., Данько М.Ю. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С. 73.

## REFERENCES

1 Yakushev V.S., Istomin V.A. Peculiarities of the existence of gas hydrates in rocks at negative temperatures. *Geokhimiya* [Geochemistry] 1990. no. 6. pp. 899. (in Russian).

2 Davidson D.W., Carg S.K., Gough S.R., Handa Y.P. et al. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. vol. 50. no. 4. pp. 619.

3 Handa Y.P. Calorimetric determinations of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodyn.* 1986. vol. 18. no. 9. pp. 891.

4 Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Adsorption-Energy Model of the Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. vol. 49. no. 3. pp. 306–312. DOI: 10.1134/S0040579515030173

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Евгений П. Запорожец** д.т.н., профессор, кафедра нефтегазового дела им. профессора Г.Т. Вартумяна, Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, г. Краснодар, 350051, Россия, zep1945@inbox.ru

**Никита А. Шостак** к.т.н., доцент, кафедра нефтегазового дела им. профессора Г.Т. Вартумяна, Кубанский государственный технологический университет, ул. Московская, 2, г. Краснодар, 350051, Россия, nikeith@mail.ru

## КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Евгений П. Запорожец** консультация в ходе исследования

**Никита А. Шостак** написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 07.04.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 08.05.2018

5 Trofimuk A.A., Makogon Yu.F., Tolkachev M.V., Chersky N.V. Features of detection of exploration and development of gas hydrate deposits. *Geologiya i geofizika* [Geology and geophysics] 1984. no. 9. pp. 3. (in Russian)

6 Voikovskiy K.F. *Osnove glyatsiologii* [Fundamentals of glaciology] Moscow, Nauka, 1999. 256 pp. (in Russian).

7 Wagner W., Saul A., Pruss A. International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1994. vol. 23. no. 3. pp. 515.

8 Hori A., Hondoh T. Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method. *Can. J. Phys.* 2003. vol. 81. pp. 251–259.

9 Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates in natural conditions] Moscow, Nedra, 1992 (in Russian).

10 Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Method for Calculating the Parameters of Formation of Hydrates from Multicomponent Gases // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, vol. 90, no. 9, pp. 1843–1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338.

11 Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M. Metastable states of gas hydrates at pressures below the ice-hydrate-gas equilibrium pressure. *Kiosfera Zemli* [Cryosphere of the Earth] 2011. vol. XV. no. 4. pp. 80–83 (in Russian).

12 Weiguo Liu, Qianqian Li, Yongchen Song [et al.]. Diffusion Theory of Formation of Gas Hydrate from Ice Powder without Melting. *Energy Procedia*. 2014. no. 61. P. 513.

13 Shabarov A.B., Shirshova A.V., Danko M.Yu. Experimental study of gas hydrate formation of propane-butane mixture. *Vestnik TyumGU* [Bulletin of Tyumen State University] 2009. no. 6. pp. 73.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Evgenii P. Zaporozhets** Dr. Sci. (Engin.), professor, department of oil and gas business named after Professor G.T. Vartumyan, Kuban State Technological University, Moscovskaya str., 2 Krasnodar, 350051, Russia, zep1945@inbox.ru

**Nikita A. Shostak** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, department of oil and gas business named after Professor G.T. Vartumyan, Kuban State Technological University, Moscovskaya str., 2 Krasnodar, 350051, Russia, nikeith@mail.ru

## CONTRIBUTION

**Evgenii P. Zaporozhets** consultation during the study

**Nikita A. Shostak** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 4.7.2018

ACCEPTED 5.8.2018