Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

УДК 622.279.04

Педченко Назар Михайлович

ДИСЕРТАЦІЯ

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОСОБІВ РОЗРОБКИ ГАЗОГІДРАТНИХ ПОКЛАДІВ ТА КОНТРОЛЮ ЗА ГІДРАТОУТВОРЕННЯМ

185 – Нафтогазова інженерія та технології 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. ______ Н.М. Педченко

Науковий керівник Зезекало Іван Гаврилович доктор технічних наук, професор

Полтава – 2022

АНОТАЦІЯ

Педченко Н.М. Удосконалення способів розробки газогідратних покладів та контролю за гідратоутворенням. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 185— Нафтогазова інженерія та технології (18— Виробництво та технології).— Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», Полтава, 2022.

У дисертаційній роботі наведено теоретичне узагальнення і вирішення науково-практичного завдання – підвищення ефективності технології видобування і транспортування газу морських родовищ.

Унікальна здатність газів і води утворювати газові гідрати обумовила значні проблеми для галузі. Але поряд з тим призвела до накопичення колосальних покладів природного газу у його складі. Газові гідрати (і перш за все морські) накопичили, за різними оцінками, від 10^{15} до 10^{18} м³ природного газу, що суттєво перевищує всі запаси вуглецевого палива. Останніми роками спостерігається суттєвий прогрес у розробленні технологій видобування природного газу із покладів газових гідратів. Однак, на сьогодні поки не існує комерційно привабливої і технічно опрацьованої технології розробки покладів газових гідратів. Причиною тому, перш за все, є низька продуктивність видобутку і висока собівартість отриманого газу. У зв'язку з цим актуальним завданням є подальше вивчення властивостей газових гідратів, а також процесів, які відбуваються в пластових системах в умовах гідратоутворення.

Метою роботи є підвищення ефективності розробки морських родовищ газових гідратів шляхом удосконалення технології на основі енергоефективних технологічних рішень і керування техногенним гідратоутворенням.

Відомі на сьогодні методи видобутку газу із газогідраних покладів засновані на принципах традиційної технології видобутку нафти і газу. Проте, традиційні методи створюють значні проблеми, пов'язані з вторинним гідратоутворенням, інженерно-геологічними ускладненнями та низькою ефективність виробництва. Більшість з цих проблем вирішуються при застосуванні методу псевдозрідження гідратовмісної породи, заснованого на технології гідровидобутку. Дана технологія має беззаперечні перспективи промислового впровадження, однак на даному етапі знаходиться на стадії удосконалення і опрацювання її елементів. Напрямами її удосконалення є організація безперервного процесу гідровидобутку, зниження енерговитрат на руйнування породи, удосконалення процесу сепарації газогідрату з гідросуміші. Також актуальним є організація оперативного контролю повторного гідратоутворення в свердловинній продукції вздовж технологічного ланцюга.

За результатами досліджень запропоновано механізм впливу затоплених струменів на природний газовий гідрат в складі гідратовмісної породи. Обґрунтовано механізм видобутку газогідрату із морських покладів без витрати теплової енергії на його плавлення. Він передбачає стимулювання перекристалізації газогідрату унаслідок сумісного впливу затоплених струменів води і супутніх процесів.

Розроблено і обгрунтовано спосіб видобування газового гідрату. При цьому запропоновано принцип i обґрунтовано механізм енергоефективного псевдозрідження гідратовмістної породи і початкової сепарації газогідрату, який, за умови підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і фронтом руйнування, передбачає: дезінтеграцію породи високонапірним струменем; часткову дисоціацію газогідрату за рахунок теплоти дисипації енергії струменя і вивільнення у результаті цього породних включень; повторне гідратоутворення після виходу газу із зони перегріву, але без агломерації з породою. Також запропоновано принцип і обґрунтовано механізм процесу підземної сепарації газогідрату із гідросуміші, який передбачає утворення в процесі гідровидобутку гірничої виробки, гравітаційне розділення в ній гідросуміші, на осад породи і концентрат газогідрату та його відбір із зони концентрування.

Крім того, розроблено спосіб видобування газу із покладів газових гідратів, який передбачає поєднання елементів свердловинного гідровидобутку і теплового впливу на продуктивний пласт. Для встановлення параметрів процесу здійснено комп'ютерне моделювання теплообміну між породою і матеріальними потоками у видобувному обладнанні.

В ході експериментальних досліджень обґрунтовано спосіб оперативного встановлення параметрів повторної масової кристалізації газогідрату в пластових системах газогідратних родовищ, які піддались дисоціації, але, як мінімум, не втратили властивість пам'яті гідратних структур. Спосіб реалізовано шляхом встановлення параметрів процесу у момент візуальної ідентифікації появи твердої фази газогідрату на міжфазній поверхні газової бульбашки або місця її виходу з рідини в реакторі в процесі підвищення тиску і/або зниження температури системи. Розроблено конструкцію лабораторної установки для реалізації даного способу. Запропонований спосіб дозволяє отримати об'єктивну інформацію про можливу поведінку даної системи при інтенсивній зміні параметрів в нерівноважних умовах. Наведені експериментальні дані отримано менш, ніж за 9 годин циклу досліджень, що практично на порядок оперативніше за традиційні методики визначення рівноважних параметрів гідратоутворення системи. Крім попереднє переведення частини води досліджуваного зразка через того, газогідратну форму, для надання їй властивості гідратних структур, дозволяє оцінити параметри гідратоутворення будь-якої пластової системи.

Також зафіксовано і теоретично обґрунтовано механізм аномальної стабільності газогідрату при його контактуванні з розчином інгібітору високої концентрації, який полягає в утворенні шару льоду на поверхні кристалів гідрату, що перешкоджає безпосередньому його контакту з інгібітором. Встановлений механізм фазових перетворень, у присутності концентрованого розчину інгібітору термодинамічної дії, доцільно враховувати у випадку виникнення ускладнень в системах збору і підготовки нафтогазопромислової продукції.

Запропоновано технологічну схему сумісної енергоефективної розробки газових і газогідратних морських покладів. Технологія передбачає сумісне використання теплової енергії надонного підігріву теплоносія при видобуванні газу із газогідратного покладу і забезпеченні безгідратної експлуатації свердловин вільного підгідратного газу. Обґрунтовано спосіб переведення газу морських родовищ у газогідратну форму, який передбачає реалізацію найбільш енергоємного процесу – утворення газового гідрату за рахунок енергії продуктивного пласта (енергії стисненого газу) і морської води. Запропоновано математичну модель для опису даного процесу.

Природний газ у формі газових гідратів запропоновано зберігати в удосконалених оболонкових газоопорних спорудах. Удосконалення конструкції і способу експлуатації даних споруд полягає у використані рідких пін у якості термоізоляційного матеріалу.

Запропоновано конструкцію і технологію експлуатації наземного сховища для накопичення і зберігання природного газу у складі газогідрату. Використання даних гідратосховищ дозволить суттєво підвищити ефективність і конкурентоздатність технології зберігання природного газу у формі газових гідратів.

Ключові слова: природний газ, газові гідрати, розробка газогідратних покладів, гідратовмісна порода, стабільність газогідратних структур, швидкість гідратоутворення, дисоціація, зберігання газогідрату, теплообмін, фазовий перехід, математична модель, технологічна схема розробки, лабораторна установка, міжфазна поверхня, встановлення параметрів гідратоутворення.

ABSTRACT

Nazar Pedchenko. Improvement of methods of gas hydrate deposits development and control of hydrate formation. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for a Degree of Doctor of Philosophy (Ph.D.) for a specialty 185 – Oil and gas engineering and technologies (18 – Production and technologies).

– Yuriy Kondratyuk Poltava Polytechnic National University, Poltava, 2022.

The dissertation presents a theoretical generalization and solution to the scientific and practical task of increasing the efficiency of the gas extraction and transportation technology of marine deposits.

The unique ability of gases and water to form gas hydrates caused significant problems for the industry. But at the same time, it led to the accumulation of colossal natural gas deposits in its composition. According to various estimates, 10¹⁵ to 10¹⁸ m³ of natural gas has been accumulated in the composition of gas hydrates (and above all marine ones), which significantly exceeds all carbon fuel reserves. In recent years, significant progress has been observed in the development of natural gas extraction technologies from gas hydrate deposits. However, today there is no commercially attractive and technically developed technology for the development of gas hydrate deposits. The reason for this, first of all, is the low production productivity and the high cost of the obtained gas. In connection with this, an actual task is to further study the properties of gas hydrates, as well as the processes that occur in reservoir systems under the conditions of hydrate formation.

The purpose of the work is increase the efficiency of the development of gas hydrates marine deposits by improving technology based on energy-efficient technological solutions and managing man-made hydrate formation.

Now known methods of gas extraction from gas hydrate deposits are based on the principles of traditional oil and gas extraction technology. However, traditional methods create significant problems related to secondary hydrate formation, engineering-geological complications and low production efficiency. Most of these problems are

solved by applying the method of liquefaction of hydrate-bearing rock, based on hydraulic extraction technology. This technology has undeniable prospects for industrial implementation, but at this stage it is at the stage of improvement and development of it elements. The directions of it improvement are the organization of a continuous process of hydraulic extraction, reduction of energy costs for rock destruction, improvement of the process of gas hydrate separation from the aqueous mixture. Organization of operational control for repeated hydrate formation in well products along the technological chain is also relevant.

Based on the research results, the mechanism of influence of submerged jets on natural gas hydrate in the composition of hydrate-bearing rock is proposed. The mechanism of gas hydrate extraction from marine deposits without spending thermal energy on its melting is substantiated. It involves stimulation of gas hydrate recrystallization as a result of the combined effect of submerged water jets and associated processes.

A gas hydrate extraction method has been developed and substantiated. At the same time, the principle of energy-efficient liquefaction for hydrate-bearing rock and the initial gas hydrate separation is proposed and substantiated, which, provided that the minimum distance between the hydromonitor and the fracture front is maintained, provides: disintegration of the rock with a high-pressure jet; partial dissociation of the gas hydrate due to the heat dissipation of jet energy and rock inclusions release as a result; repeated hydrate formation after gas escapes from the overheated zone, but without agglomeration with the rock. The principle of the process for underground gas hydrate separation from the hydro-mixture is also proposed and substantiated, which involves the formation of a mine in the hydro-mining process, the gravitational separation of the hydro-mix in it into rock sediment and gas hydrate concentrate, and its selection from the concentration zone.

In addition, a gas extraction method from gas hydrate deposits has been developed, which involves the elements combination of well hydraulic production and thermal impact on the productive layer. To establish the parameters of the process, a computer simulation of the heat exchange between the rock and material flows in the mining equipment was carried out.

In the course of experimental studies, the method of operatively establishing the parameters of repeated mass gas hydrate crystallization in reservoir systems of gas hydrate deposits, which underwent dissociation, but at least did not lose the memory property of hydrate structures, was substantiated. The method is implemented by setting the process parameters at the moment of visual identification of the appearance of the gas hydrate solid phase on the interfacial surface of the gas bubble or the place of its exit from the liquid in the reactor in the process of increasing the pressure and/or decreasing the temperature of the system. The construction of a laboratory unit for the implementation of this method has been developed. The proposed method makes it possible to obtain objective information about the possible behavior of this system in case of intensive change of parameters in non-equilibrium conditions. The given experimental data were obtained in less than 9 hours of the research cycle, which is almost an order of magnitude faster than the traditional methods of determining the equilibrium parameters of hydrate formation for the system. In addition, the preliminary transfer of the water part for the studied sample through the gas-hydrate form to give it the properties of hydrate structures allows to estimate the parameters of hydrate formation for any reservoir system.

Also, the mechanism of anomalous the gas hydrate stability when it comes into contact with a high-concentration inhibitor solution is recorded and theoretically substantiated, which consists in the formation of a ice layer on the hydrate crystals surface, which prevents its direct contact with the inhibitor. The established mechanism of phase transformations in the presence of a concentrated solution for an thermodynamic action inhibitor should be taken into account in case of complications in the systems of collection and preparation of oil and gas industry products.

A technological scheme of compatible energy-efficient development of gas and gas hydrate marine deposits is proposed. The technology provides for the combined use of thermal energy for subsurface heating of the coolant during gas extraction from a gas hydrate deposit and ensuring hydrate-free operation of wells with free hydrate gas. The method of converting gas from marine fields into gas hydrate form is substantiated, which involves the implementation of the most energy-intensive process the gas hydrate formation using the energy of the productive layer (compressed gas energy) and sea water. A mathematical model is proposed to describe this process.

Natural gas in the form of gas hydrates is proposed to be stored in improved gasresistant shell structures. The construction improvement and the method of operation these buildings consists in the use of liquid foam as a heat-insulating material. The design and operation technology of the ground storage facility for the accumulation and storage of natural gas as part of gas hydrate is proposed. The use these hydrate storage facilities will significantly increase the efficiency and competitiveness of natural gas storage technology in the form of gas hydrates.

Key words: natural gas, gas hydrates, development of gas hydrate deposits, hydratebearing rock, stability of gas hydrate structures, rate of hydrate formation, dissociation, storage of gas hydrate, heat exchange, phase transition, mathematical model, technological scheme of development, laboratory setup, interphase surface, setting parameters of hydrate formation.

.Список публікацій здобувача за темою дисертації

I. Список публікацій в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Pedchenko L., Niemchenko K., **Pedchenko** N. & Pedchenko M. (2018). Use of Alternative Energy Sources to Improve the Efficiency of Natural Gas Hydrate Technology for Gas Offshore Deposits Transportation. *Mining of Mineral Deposits*, 12(2), 122-131. https://doi.org/10.15407/mining12.02.122

(НМБД Scopus, фахове видання України)

Здобувачем запропоновано математичну модель процесу зв'язування природного газу в склад гідрату за рахунок енергії продуктивного пласта і морської води.

2. Pedchenko M.M., Pedchenko L.O. & **Pedchenko N.M**. (2020) Increase of Thermal Resistance of the Gas-Filled Shell and Pneumatic Building for Use as Natural Gas Storages in Gas-Hydrated Form. *In: Onyshchenko V., Mammadova G., Sivitska S., Gasimov A. (eds) Proceedings of the 2nd International Conference on Building Innovations. ICBI 2019. Lecture Notes in Civil Engineering*, vol 73. Springer, Cham P. 701-708 <u>https://doi.org/10.1007/978-3-030-42939-3_69</u>

<u>https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-42939-3_69</u> (НМБД Scopus)

Здобувачем запропоновано і обтрунтовано доцільність використання рідкої піни у якості термоізоляційного матеріалу газоопорних споруд при їх використанні у якості наземних сховищ газу у газогідрат ній формі.

3. Pedchenko N., Vynnykov Y., Pedchenko L. & Pedchenko M. (2021) Method for determining the starting moment of hydrate formation on the basis of optical effects. *IV International Scientific And Technical Conference "Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges And Horizons" (GHT-2020)*, Dnipro, Ukraine, E3S Web Conf. 230, 01003 (2021) <u>https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123001003</u> (*HMБД Scopus*)

Здобувачем обтрунтовано принцип встановлення параметрів гідрадратоутворення і спосіб реалізації.

4. **Pedchenko N.**, Zezekalo I., Pedchenko L & Pedchenko M. (2021) Research into phase transformations in reservoir systems models in the presence of thermodynamic hydrate formation inhibitors of high concentration. *IV International Scientific And*

Technical Conference "Gas Hydrate Technologies: Global Trends, Challenges And Horizons" (GHT-2020), Dnipro, Ukraine, E3S Web Conf. 230, 01003 (2021)

https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123001014 (НМБД Scopus)

Здобувачем запропоновано і обтрунтовано механізм аномальної стабільності газогідрату в розчинах термодинамічних інгібіторів високої концентрації.

5. Pedchenko L., **Pedchenko N.**, Manhura A., Pedchenko M. (2019) Development of natural bitumen (bituminous sands) deposits based on the borehole hydro-extraction technology. *Ukrainian School of Mining Engineering*, Berdiansk, Ukraine, September 3–7, 2019. E3S Web Conf. Volume 123

https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912301036 (НМБД Scopus)

Здобувачем уточнено і деталізовано механізм свердловинного гідровидобутку.

6. Педченко Н. М. & Педченко Л.О. (2020) Адаптація елементів технології свердловинного гідровидобутку для розробки покладів газових гідратів і природних бітумів. Вісті Донецького гірничого інституту. 1(46), 97-105. <u>https://doi.org/10.31474/1999-981x-2020-1-97-105</u> (фахове видання України)

Здобувачем запропоновано і обтрунтовано конструктивні особливості видобувної системи гідровидобутку.

7. **Pedchenko**, **N.** (2022). Development of methods of operative determination of parameters of repeated hydrate formation in layer systems of gas hydrate deposits. *Technology Audit and Production Reserves*, *3*(1(65), 34-38. <u>https://doi.org/10.15587/2706-5448.2022.259263</u> (фахове видання України)

Здобувачем запропоновано методику оперативного встановлення параметрів повторної кристалізації пластових систем газогідратних родовищ, обґрунтовано конструктивні особливості лабораторної установки і наведено результати експериментальних досліджень.

8. Abdullah N., Pedchenko M. & **Pedchenko N.** (2015) Gas hydrates extraction. Збірник наукових праць. Серія: галузеве машинобудування, будівництво, 3(45), 317-323. <u>https://znp.pntu.edu.ua/files/archive/ua/45.../40.pdf</u>

(фахове видання України)

Здобувачем обтрунтовано спосіб розробки газогідратних покладів і принципову схему технологічного комплексу.

9. Pedchenko N.M., Nesterenko T.M., Pedchenko L.A. & Pedchenko M.M. (2019). Improve the efficiency of gas hydrate technology for gas offshore deposits transportation. *Modernization and engineering development of resource-saving technologies in mineral mining and processing*. *Multi-authored monograph*. Petroşani, Romania: Universitas Publishing, 456-475 ISBN 978-973-741-645-2

http://ds.knu.edu.ua/jspui/handle/123456789/46

Здобувачем обтрунтовано механізм використання нетрадиційних джерел енергії для підвищення ефективності розробки морських газових родовищ, запропоновано математичну модель переведення газу у склад гідрату.

10. **Pedchenko N. M.** (2022). Improving the efficiency of the technological complex for the development of marine gas and gas hydrate deposits. *Prospects for developing resource-saving technologies in mineral mining and processing: multi-authored monograph*. Petroşani, Romania: Universitas Publishing, 396-415. <u>https://doi.org/10.31713/m1115</u>

11. Педченко Н.М., Педченко Л.О. & Педченко М.М. (2020). Спосіб видобування газу із покладів газових гідратів. Патент України на винахід №122631. № а201905106; опубл.: 10.12.2020, Бюл. № 23, 5. <u>https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=272818</u>

Здобувачем запропоновано механізм псевдозрідження гідратовмісної породи і принципову схему видобувного комплексу.

12. Педченко Л.О., **Педченко Н.М.** & Педченко М.М. (2015). *Спосіб розробки морських газогідратних покладів*. Патент України на винахід № 109336. № а2014 00539; опубл.: 10. 08. 2015; Бюл. № 15, 7.

https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=214796

Здобувачем запропоновано принцип утворення тимчасової гірничої виробки і гравітаційного збагачення в ній гідросуміші.

13. Педченко Л.О., **Педченко Н.М.** & Педченко М.М. (2014). Спосіб видобування і транспортування природного газу газових і газогідратних морських родовищ. Патент України на корисну модель № 92206. № u201400505; опубл.: 11. 08. 2014; Бюл. № 15, 5.

https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=203393

Здобувачем запропоновано механізм псевдозрідження гідратовмісної породи і принципову схему видобувного комплексу.

14. Педченко Л.О., **Педченко Н.М.** & Педченко М.М. (2014). Спосіб розробки морських газогідратних покладів. Патент України на корисну модель № 90857. № u2014 00540; опубл.: 10. 06. 2014; Бюл. № 11, 6.

https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=201458

Здобувачем запропоновано принцип утворення тимчасової гірничої виробки і гравітаційного збагачення в ній гідросуміші.

15. Педченко Н.М., Педченко Л.О., Педченко М.М. (2019). Спосіб видобування газу із покладів газових гідратів. Патент України на корисну модель №137639. № u201905107; опубл. 25.10.2019; Бюл. № 20, 6.

https://base.uipv.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClaim=262739

Здобувачем запропоновано механізм псевдозрідження гідратовмісної породи і принципову схему видобувного комплексу.

II. Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Педченко Н.М., Педченко Л.О. & Педченко М.М (2021). Особливості протікання фазових перетворень в системі «природний газ – водний розчин інгібітору високої концентрації – газовий гідрат». Зб. наук. праць XIV Міжнар. наук.-практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи» (9-10 грудня 2021 року). Полтава: НУПП,245 – 250.

Здобувачем представлено результати експериментальних досліджень обґрунтовано механізм аномальної стабільності твердої фази в розчинах інгібіторів високої концентрації.

2. Педченко М.М., Єльченко-Лобовська А.С., Педченко Н.М. & Лаврик І.О. (2021). Адаптація технології свердловинного гідровидобутку для розробки покладів газових гідратів і природних бітумів. *Зб. наук. праць XIV Міжнар. наук.-* практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи» (9-10 грудня 2021 року). Полтава: НУПП, 240 – 245.

Здобувачем запропоновано і обтрунтовано конструктивні особливості видобувної системи гідровидобутку для розробки покладів корисних копалин.

3. Pedchenko, L.O., Pedchenko, M.M. & Pedchenko, N.M. (2022). Application of thermally stable shell gas support structures for storage of natural gas in the form of gas hydrates. Interdisciplinary research: scientific horizons and perspectives: collection of scientific papers «SCIENTIA» with Proceedings of the III International Scientific and Theoretical Conference (Vol. 2), May 6, 2022. Vilnius, Republic of Lithuania: European Scientific Platform, p.14-16. <u>https://doi.org/10.36074/scientia-06.05.2022</u>

Здобувачем обтрунтовано доцільність термоізоляції наземних гідратосховищ – газоопорних споруд рідкою піною запропоновано технологію їх експлуатації.

4. Педченко, Н.М., Зезекало, І.Г. & Педченко Л.О. (2019). Використання енергії відновлювальних джерел і властивостей газових гідратів для підвищення ефективності транспортування газу морських родовищ. *Зб. наук. праць XII Міжнар. наук.-практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи» (6 грудня 2019 р.).* Полтава: Національний університет імені Юрія Кондратюка, 230-235.

Здобувачем обтрунтовано технологічну схему процесу зв'язування природного газу в склад гідрату за рахунок енергії відновлювальних джерел і запропоновано математичну модель для його опису.

5. Педченко Н.М., Зезекало, І.Г. & Педченко М.М. (2019). Керування фазовими перетвореннями в системі «газ – вода – газовий гідрат» для підвищення ефективності розробки морських родовищ. *Зб. наук. праць XII Міжнар. наук.-* практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи» (6 грудня 2019 р.). Полтава: Національний університет імені Юрія Кондратюка, 225-230.

Здобувачем запропоновано механізм псевдозрідження гідратовмісної породи, утворення тимчасової гірничої виробки і гравітаційного збагачення в ній гідросуміші.

6. Педченко Н.М., Педченко Л.О. & Педченко М.М. (2019). Підвищення термічного опору оболонкових газоопорних споруд і пневматичних будівельних конструкцій для застосування в якості сховищ природного газу у газогідратній формі. Зб. наук. праць за матеріалами ІІ Міжнар. азербайджансько-української

конф. "Building Innovations– 2019" (Полтава, 23 – 24 травня 2019 р.). Полтава: ПолтНТУ, 171 – 174.

Здобувачем запропоновано і обґрунтовано доцільність використання рідкої піни у якості термоізоляційного матеріалу газоопорних споруд при їх використанні у якості наземних сховищ газу у газогідрат ній формі.

7. **Pedchenko N.M.**, Pedchenko M.M. & Pedchenko L.O. (2021). Development of gas hydrate deposits and storage of gas in the form of gas hydrates. 4 nd International Scientific and Technical Internet Conference "Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources". Book of Abstracts. Petroşani, Romania: UNIVERSITAS Publishing, 185-187.

Здобувачем обтрунтовано особливості технологічного комплексу видобування і зберігання газогідрату

8. Педченко Н.М., Зезекало І.Г. & Педченко Л.О. (2021). Аналіз і перспективи застосування інгібіторів гідратоутворення кінетичної дії, як альтернативи метанолу. Тези 73-ої наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету: Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», 90-92

https://docs.google.com/spreadsheets/d/1nzDz1K-v8YoXO7YMubMC0pCGH_tnRB-WoNkAYuhu2Q8/edit#gid=0

9. Педченко H.M. & Педченко M.M. (2019). Підвищення конкурентоздатності NGH технології використання енергії на основі відновлювальних джерел. Тези 71-ї наук. конф. професорів, викладачів, наук. працівників, аспірантів та студентів університету. (Полтава, 22 квітня – 17 травня 2019 р.), Полтава: ПолтНТУ,

10. Педченко Н.М. (2019). Математична модель і програмний продукт для опису параметрів системи «газ – вода – газовий гідрат» у вертикальному трубопроводі за неадіабатних умов. Тези 71-ї наук. конф. професорів, викладачів, наук. працівників, аспірантів та студентів університету. Полтава, 22 квітня – 17 травня 2019 р.), Полтава: ПолтНТУ.

11. Зезекало І.Г., **Педченко Н**. & Алсааіді Ісса (2020). Комплексне використання відновлювальної енергії природних систем для підвищення енергоефективності транспортування газу морських родовищ. Тези 72-ої наукової

конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка».

12. Педченко Н.М. & Педченко М.М. (2022). Геотехнологічний процес псевдозрідження І концентрування гідратовмісної породи. Тези 74-ї наук. конф. професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів НУПП, 2. (Полтава, 25 квітня – 21 травня 2022 р.), Полтава, 86 – 89.

13. Педченко Н.М. (2022). Удосконалення елементів лабораторної установки і методики для встановлення рівноважних параметрів гідратоутворення. Тези 74-ї наук. конф. професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка». Т. 2. (Полтава, 25 квітня – 21 травня 2022 р.), Полтава, 89 – 92.

14. Педченко Н.М., Лаврик, І.О. & Єльченко-Лобовська А.С. (2022). Особливості технологічного процесу і обладнання видобутку газогідрату із неконсолідованих морських відкладів. Тези 74-ї наук. конф. професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка». Т. 2. (Полтава, 25 квітня – 21 травня 2022 р.), 92 – 95.

15. Педченко Н.М. & Педченко Л.О. (2022). Підвищення термічної стійкості оболонкових газоопорних споруд для застосування у якості сховищ газових гідратів. Тези 74-ї наук. конф. професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка». Т. 2. (Полтава, 25 квітня – 21 травня 2022 р.), Полтава: НУ імені Юрія Кондратюка, 97 – 99.

Зміст

Вступ
Розділ І. Аналіз технологій розробки газогідратних покладів та
методик встановлення параметрів гідратоутворення
1.1. Газові гідрати та їх основні властивості
1.2. Особливості залягання газогідратних покладів та їх вивчення
1.3. Аналіз реалізації технологій розробки морських покладів газових
гідратів
1.4. Аналіз методик встановлення рівноважних параметрів
гідратоутворення в пластових системах і оцінки ефективності інгібіторів
даного процесу
1.5. Особливості оперативного лабораторного встановлення параметрів
гідратоутворення
1.6. Свердловинний гідровидобуток
1.7. Висновки I і постановка задач досліджень
Розділ II. Удосконалення технології розробки покладів газових
гідратів
2.1. Обгрунтування особливостей технології свердловинного
гідровидобутку газогідрату
2.2. Деталізація елементів видобувного комплексу і орієнтовний
матеріальний баланс технології
2.2.1.Схема розробки покладу
2.2.2. Деталізація елементів видобувного комплексу
2.2.3. Приклад реалізації технологічного процесу
2.3. Моделювання процесу дисоціації залишку газогідрату із гідросуміші
у результаті зниження тиску і теплообміну із морською
водою
2.4. Обгрунтування варіанту розробки газогідратних покладів
комонуванням способу свердловинного гідровидобутку і теплового
2.5. Аналіз технології розрооки Газогідратних покладів способом
свердловинного пдровидобутку з одночаеним тепловим впливом
Розділ III. Розроолення методики оперативного встановлення
параметрів повторного пдратоутворення в пластових системах
л. обгрунтування необхідності оперативного контролю параметрів гідратоутворення
Э.2.1. ОПТИЧНА СИСТЕМА

3 2 2 Перемішування вмісту реактора	115
3.2.2. Перемпиурання ранету реактора половної мішалки	117
3.2.4 V LOCKOU 2 LEUUS CUCTEMU KOUTPOULO TUCKY i TEMPEDATYPU	110
3.2.4.5 diverging object with the period of the period	119
5.2.5. Фіксація ознак утворення твердої фази газогідрату на між	121
	121
установки	123
3.4. Експериментальне опранюрання метолики оператирної онінки	123
параметрів повторної кристалізації газогілрату в пластових системах	
газогідратних родовищ	128
3.4.1. Попередні експерименти по відпрацюванню методики	
досліджень	128
3.4.2. Методика експериментальної оцінки параметрів повторної	
кристалізації газогідрату у системі «природний газ – вода	
(структурована гідратоутворенням) – газовий гідрат»	131
3.4.3. Особливості методики експериментальної оцінки параметрів	
повторної кристалізації газогідрату для системи «природний газ –	
розчин інгіопору (структурований підратоутворенням) – тазовий гідрату	135
3 5 Результати експериментальних послілжень	136
3.6. Послілження кінетики гілратоутворення в рознинах інгібіторів	150
термолинамічної лії високої концентрації	141
3.7. Висновки до розділу III	147
Розліп IV Варіанти енергоефективних технологічних схем	117
видобування, підготовки і зберігання газу морських родовищ	150
4.1. Варіанти технологічних схем сумісної розробки газових і	
газогідратних морських покладів	150
4.2. Переведення газу морських родовищ у склад газогідрату за рахунок	
альтернативних джерел енергії з метою його транспортування і	
зберігання	153
4.3. Зберігання газу в складі газогідрату у наземних мобільних сховищах	166
4.4. Висновки до розділу IV	180
Основні висновки	182
Література	185
Додатки	204

18

ВСТУП

Актуальність теми. Скорочення запасів видобувних вуглеводнів стимулює пошук його нових джерел, а також удосконалення технологій їх транспортування і зберігання. Крім того, закономірною є тенденція суттєвого збільшення частки морських родовищ, у тому числі і газових. Проте, розробка морських родовищ загострила низку проблем, таких, наприклад, як попередження техногенного гідратоутворення, значні капіталовкладення, транспортування продукції малих та віддалених родовищ та інші. Поряд з тим, унікальна здатність газів і води при певних термобаричних умовах утворювати газові гідрати не тільки створила значну проблему для нафтогазовидобувної галузі, вирішення якої потребує значних зусиль і ресурсів [1], але і призвела до утворення колосальних покладів метану у його складі [2].

Причому, в складі газових гідратів (і перш за все морських) накопичено за різними оцінками від 10¹⁵ до 10¹⁸ м³ природного газу [3], що суттєво перевищує всі запаси вуглецевого палива.

Близько 98% покладів газових гідратів зосереджено в Світовому океані. Їх поклади зосереджено в донних відкладах на глибині від 200 до 700 метрів [2].

Останніми роками спостерігається суттєвий прогрес у розробленні технологій видобування природного газу із покладів газових гідратів. У багатьох економічно розвинених державах світу існують державні програми фінансування даних проектів [2]. Для перевірки різних технологічних підходів до цього часу вже проектів дослідно-промислового реалізовано кілька видобутку **i**3 газу газогідратних покладів [4]. Однак, на сьогодні поки не існує комерційно технічно привабливого i опрацьованого методу (технології) отримання природного газу з родовищ газових гідратів. Причиною тому, перш за все, є низька продуктивність видобутку і, значною мірою пов'язана з цим, висока собівартість отриманого газу.

На собівартість продукції морських родовищ також впливають суттєво ускладнені проблемою техногенного гідратоутворення етапи збору, підготовки і транспортування свердловинної продукції. Причому, це стосується як продукції родовищ газових гідратів, так і традиційних газових. Аналіз технологічних операцій і комплексу промислового обладнання показує, що значна їх частина прямо чи опосередковано стосується попередження техногенного гідратоутворення.

У зв'язку з цим, важливим завданням є подальше вивчення властивостей газових гідратів, а також процесів, які відбуваються в пластових системах в умовах гідратоутворення [5].

У той же час, на сьогодні відомо ряд інноваційних технологій, в яких техногенні газові гідрати є проміжним чи цільовим продуктом – так звані газогідратні технології (транспортування і зберігання природного газу у газогідратній формі [6], газогідратне фракціонування, концентрування за допомогою газових гідратів будь-яких водних розчинів [1, 7] та ін.).

Їх інтеграція до існуючих технологічних ланцюгів може суттєво підвищити ефективність технологій вцілому. Крім того, тенденцією розвитку сучасних технологій є підвищення їх ефективності шляхом максимального використання енергії альтернативних джерел. Виходячи з цього, актуальними задачами досліджень є підвищення ефективності технологічних процесів розробки газових гідратів i традиційного морських родовищ газу на основі енергоефективних технологічних рішень та використання альтернативних джерел енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.

Робота виконувалась на кафедрі нафтогазової інженерії і технологій Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» відповідно до НДР МОНМС України «Розробка технології для видобування важковидобувних вуглеводнів (бітуми, високов'язкі нафти, газові гідрати та інші) на основі фізичних та хімічних процесів», ДР №0120U104892 (термін виконання: 2020 – 2024 рр.) де здобувач є виконавцем окремих розділів.

Мета і задачі дослідження. Таким чином, *метою роботи* є підвищення ефективності розробки морських родовищ газових гідратів шляхом удосконалення технології на основі енергоефективних технологічних рішень і керування техногенним гідратоутворенням.

Відповідно до зазначеної мети дисертаційна робота містить постановку і розв'язання таких основних задач:

 проаналізувати існуючий рівень технологій розробки морських покладів газових гідратів та способів встановлення параметрів техногенного гідратоутворення;

 – розробити (удосконалити) і обґрунтувати енергоефективний спосіб видобування газових гідратів;

 на основі запропонованого способу розробити варіанти технологічних схем розробки покладів газових гідратів і вільного газу;

– розробити математичну модель одного із процесів запропонованої технології, а також здійснити комп'ютерне моделювання кількох процесів;

 розробити (удосконалити) спосіб оперативного встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах газогідратних родовищ (в т.ч. в присутності інгібітору гідратоутворення);

 розробити і обґрунтувати конструкцію лабораторної установки для реалізації способу оперативного встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах;

 провести експериментальні дослідження особливостей кінетики гідратоутворення у водних розчинах інгібіторів даного процесу високої концентрації.

Об'єкт дослідження: технологічні процеси видобування, підготовки і транспортування продукції морських газогідратних родовищ.

Предмет дослідження: особливості фазових перетворень в системі «газ – вода – газовий гідрат» в процесі розробки морських газогідратних родовищ.

Методи дослідження. Теоретичні положення дисертаційного дослідження базуються на класичних положеннях теорії технічної гідромеханіки і масообміних процесів між рідиною та газом (утворення, дисоціація і перекристалізація газогідрату), а також теоретичних основ розділення дисперсних систем. Для дослідження гідратоутворення кінетики застосовано метод фізичного моделювання процесів за допомогою розробленого з цією метою лабораторного обладнання. Також використано метод математичного моделювання технологічного процесу, яку реалізовано в програмі MATLAB. Моделювання технологічних процесів також здійснювалось за допомогою програми COMSOL

Multiphysics. Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень виконано методами математичної статистики (Microsoft Excel, Statistica).

Наукова новизна.

1. Вперше запропоновано принцип і обґрунтовано механізм ефективного відділення газогідрату від породи при розробці його покладів способом гідровидобутку, який передбачає:

 підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і фронтом руйнування;

- дезінтеграцію породи струменем;

– часткову дисоціацію газогідрату за рахунок теплоти дисипації енергії струменя і вивільнення у результаті цього породних включень;

 повторне зв'язування виділеного газу в гідратну форму за межами зони перегріву, але без агломерації з породою.

 Вперше запропоновано принцип і обґрунтовано механізм геотехнологічного процесу гідровидобутку газогідрату при розробці його покладів, який передбачає:

- переведення гідратовмісної породи в склад гідросуміші;

- утворення в процесі гідровидобутку гірничої виробки;

- гравітаційну сепарацію гідросуміші безпосередньо у виробці;

– відбір концентрованої на газогідрат гідросуміші із верхньої частини виробки.

3. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено спосіб оперативного встановлення параметрів повторної кристалізації газогідрату в пластових системах газогідратних родовищ, які піддались дисоціації, але володіють пам'яттю гідратних структур, заснований на фіксації моменту візуальної ідентифікації твердої фази на поверхні газової бульбашки або місці її виходу з рідини в процесі підвищення тиску в реакторі і зниження температури зразка.

4. Експериментально зафіксовано і вперше теоретично обґрунтовано механізм аномальної стабільності газового гідрату в розчині інгібітору термодинамічної дії високої концентрації, який полягає в утворенні шару льоду на поверхні кристалів гідрату, що перешкоджає безпосередньому їх контакту з інгібітором.

Практичне значення отриманих результатів для нафтогазовидобувної галузі.

1. Розроблено спосіб видобування газового гідрату (патент України на корисну модель №90857, патент України на винахід № 109336), в якому реалізовано геотехнологічні процеси псевдозрідження гідратовмісної породи, утворення тимчасової гірничої виробки, гравітаційної сепарації газогідрату і його газліфтного вилучення.

2. Розроблено спосіб видобування газу із покладів газових гідратів (патент України на корисну модель №137639, патент України на винахід №122631), в якому поєднано переваги технологічних процесів гідровидобутку і термічного впливу.

3. Розроблено метод видобування і транспортування газу морських газових і газогідратних родовищ (патент України на корисну модель № 92206), який передбачає зв'язування видобутого газу у газогідратну форму, а також зберігання і регазифікацію газогідрату за рахунок нетрадиційних джерел енергії.

4. Розроблено методику оперативного лабораторного встановлення параметрів повторного гідратоутворення в продукції газогідратних родовищ.

5. Розроблено і виготовлено лабораторну установку для оперативного встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах газогідратних родовищ за розробленою методикою.

6. Запропоновано спосіб і принципову схему енергоефективного процесу переведення газу морських родовищ, для його подальшого транспортування і зберігання, в склад газогідрату за рахунок альтернативних джерел енергії (пластової енергії і морського середовища).

7. Розроблено і обґрунтовано принципову схему наземного мобільного сховища газових гідратів і спосіб його енергоощадної експлуатації.

8. Результати дисертаційного дослідження, а саме методику оперативної лабораторної оцінки параметрів гідратоутворення використано для встановлення характеристик свердловинної продукції при розроблені заходів по попередженню даного процесу на промисловому об'єкті ТОВ «СЕНС-Д» (Додаток А).

9. Результати наукових досліджень упроваджені в навчальний процес при викладанні дисципліни «Альтернативні джерела вуглеводнів та газогідратні технології в нафтогазовій галузі» при підготовці магістрів за спеціальністю 185 «Нафтогазова інженерія та технології» кафедри нафтогазової інженерії та технологій НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» (Додаток Б). Розроблене лабораторне обладнання використовується аспірантами і магістрами кафедри нафтогазової інженері та технологій для проведення досліджень.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення і результати роботи одержані здобувачем особисто. Серед них: обґрунтування теоретичної частини, розроблення лабораторного обладнання; математичне та фізичне моделювання; проведення лабораторних досліджень, статистична обробка результатів досліджень, удосконалення технологій, апробація результатів робити.

Апробація результатів. Основні положення дисертації доповідалися та Міжнародній науково-практичній обговорювалися на: XIV конференції «Академічна й університетська наука: результати та перспективи», 9-10 грудня 2021 року Полтава: НУПП; III International Scientific and Theoretical Conference Interdisciplinary research «Scientific horizons and perspectives»: May 6, 2022, Vilnius, Republic of Lithuania; XII Міжнар. наук.-практ. конф. «Академічна й університетська наука: результати та перспективи», 6 грудня 2019 р., Полтава НУПП; II Міжнар. азербайджансько-української конф. "Building Innovations – 2019", 23 – 24 травня 2019 р., Полтава: ПолтНТУ; 4 nd International Scientific and Technical Internet Conference "Innovative development of resource-saving technologies and sustainable use of natural resources", Petrosani, Romania, 2021; 71-74 наукові конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів та студентів університету: НУПП, 2019-2022 рр.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 205 сторінок, із них основного тексту 165 сторінок, 63 рисунки за текстом, 5 таблиць за текстом, список використаних джерел із 209 найменувань на 18 сторінках.

Розділ І. АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЙ РОЗРОБКИ ГАЗОГІДРАТНИХ ПОКЛАДІВ ТА МЕТОДИК ВСТАНОВЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

1.1. Газові гідрати та їх основні властивості

Газові гідрати являють собою нестехіометричні кристалічні сполуки, які утворюються при відносно низьких температурах і певному тиску [6]. За цих умов в результаті водневого зв'язку молекули води утворюють тривимірну структуру, яку можуть зайняти молекули з газової або рідкої фаз, таких як метан, етан, пропан, бутан, вуглекислий газ, тощо. Цей тип сполук відомий як клатрати або сполуки включення [8] (Рис.1.1).



Рисунок 1.1 – Будова газового гідрату

газогідрату між господарем Структура i гостьовими молекулами стабілізується слабкими силами Ван-дер-Ваальса [9]. Діапазон розмірів молекул, які взаємодіють із водяною кліткою, охоплює від азоту до пентану (3,5-9 °A) [10]. Для формування стійкої структури гідрату оптимальне співвідношення розмірів молекули-гостя до розміру водної порожнини-господаря має бути в межах 0.86-0,98 [11]. Хоча кожна порожнина стабілізується силами Ван-дер- Ваальса за рахунок присутності гостьової молекули всередині, не всі порожнини повинні зайняті, щоб гідратна структура була стабільною. бути Насправді, за підрахунками, маленькі та великі клітки займають лише 50% та 95% відповідно [12]. Часткова зайнятість гідратів клатрату пояснює їх нестехіометричну природу. Відомо три основні гідратні структури: кубічний І (sI), кубічний ІІ (sII), гексагональний H (sH). Найбільш поширеними є кубічні структурні типи КС-1 і КС-2 (Рис.1.2) [10, 13].



Рисунок 1.2. – Основні структурні типи газового гідрату

Питома теплоємність гідрату метану при температурі 263 К і тиску 7 МПа близько 2500 Дж/(кг·К), [14]. Коефіцієнт теплопровідності гідратів метану і пропану складає $\lambda = 0,4$ Вт/(м К) при температурі близько 273 К [14]. Дане значення приблизно в 5 разів менше, ніж теплопровідність льоду. В роботі [15] запропоновано коефіцієнт теплопровідності для метану при температурі 213 К – λ = 0,45 Вт/(м К). Ентальпія дисоціації гідрату залежить від гідратоутворюючого газу. Наприклад, гідрату метану при температурі 273 К – 4,4·10⁵ Дж/кг, природного газу – 5,2·10⁵ - 5,4·10⁵ Дж/кг при температурі в межах 273-293 К [16].

Процес гідратоутворення – це фазовий перехід, який включає кілька періодів: 1) утворення кристалічних ядер-зародків газових гідратів, ріст до критичних розмірів; 2) швидкий ріст утворених зародків кристалізації, агломерація частинок; 3) сповільнений ріст кристалів; 4) закінчення росту гідратів (рис.1.3) [11].



Рисунок 1.3 – Динаміка споживання газу в процесі гідратоутворення з часом, залежно від його періоду

Утворення газового гідрату – це фазовий перехід першого роду, який починається із зародкоутворення [17]. На стадії зародження утворюються перші гідратні ядра (зародки кристалів), і вони повинні досягти критичного радіусу, перш ніж подальший ріст стане термодинамічно сприятливим. Зародкоутворення гідратів також називають періодом індукції [18].

Експерименти [19] та моделювання [20] показують, що місцем зародження гідратів газу є межа розділу «газ-вода». Через низьку розчинність вуглеводнів у водні зародження навряд чи відбуватиметься в основній масі будь-якої фази, але швидше за все на їх межі, де обидва компоненти гідрату присутні у значній концентрації.

Існує три основні стадії фазових переходів, пов'язаних з утворенням газових гідратів: утворення зародків, [21] ріст, [21] та агломерація [22]. Процес утворення газогідрату є поверхнево-контактним. Структура і швидкість формування газових гідратів залежить від багатьох факторів: складу газу і води, швидкості відведення тепла, що виділяється при утворенні гідрату, депресії, температури гідратоутворення і ін..

Нуклеація може бути індукована через зародки кристалів або може відбуватися спонтанно через шляхом випадкової молекулярної взаємодії [23]. У разі спонтанного зародження (яке, як правило, неоднорідне) для утворення критичних ядер, повинен бути подоланий енергетичний бар'єр (ΔG , загальна молярна зміна вільної енергії Гіббса). Імовірність цього зростатиме з ростом рушійної сили фазового переходу [24]. Ця рушійна сила визначається насамперед ступенем переохолодження (ΔT). Однак, у випадку газових гідратів було показано, що це також залежить від тиску, температури, складу газу та ступеня перенасичення [21, 25, 26].

рушійною При заданому тиску силою процесу температура € переохолодження (різниця між гідратної рівноваги i температурою експериментальною), яка є основною характеристикою гідратної системи і може впливати на час індукції – період певного переохолодження до зародження гідрату, який переходить до термодинамічно стабільного росту [21] 26, 27].

Процесу нуклеації гідрату передує часовий інтервал перебування системи «вода-газ» в метастабільному стані, який отримав назву індукційного періоду. Цей час необхідний для утворення певної кількості гідратної фази або поглинання газу-гідратоутворювача [27].

Після досягнення критичного розміру ядер ріст кристалів відбувається шляхом дифузії та включення блоків на критичну поверхню ядра [21]. Цей етап є стихійним і супроводжується різким збільшенням споживання газу [21, 28].

Процес зародкоутворення є стохастичним і ще не повністю дослідженим. У цьому процесі гідратні чарунки і згустки частинок (їх агрегати) ростуть і розкладаються, поки не досягнуть термодинамічно стабільного розміру, відомого як критичне ядро [29]. Процес зародження може бути однорідним або неоднорідним. Неоднорідне зародження відбувається, коли кристалізацію ініціює домішка всередині розчину. Оскільки майже неможливо досягти чистого розчину без домішок, цей тип нуклеації є найбільш поширеним процесом нуклеації [21]. Після того, як відбувся етап зародження, фаза росту гідратів протікає швидко.

Зародження гідрату є надзвичайно стохастичним явищем [21, 30, 31], а стохастична поведінка зростає із зменшенням об'єму зразка [31, 32] та переохолодження системи [33]. Швидкість зародкоутворення значно залежить від теплової історії системи [34]. Від історії водної фази залежить час індукції утворення зародків [35].

На індукційний період нуклеації впливають особливості підготовки води. Ю.Ф. Макогоном [36] було показано, що утворення гідратів із свіжоконденсованої води або підігрітої після дисоціації гідрату, вимагає більшого переохолодження, збільшує індукційний період у порівнянні з гідратоутворенням із води, отриманої відразу після розкладання гідрату. Спеціальні дослідження [37] підтвердили важливість впливу підготовки води на гідратоутворення. У воді, яка піддалась гідратоутворенню або заморожуванню, зародки газогідрату повторно утворюються значно швидше, ніж у воді, яка не піддавалась такому впливу. Даний факт в роботах [11, 15] пояснюється тим, що вода має своєрідну структурну пам'ять, і та кристалічна структура, яка була до плавлення льоду або гідрату, залишається у вигляді структурних елементів у рідкій воді. Ці структури знову об'єднуються в присутності молекул газу і утворюють критичні зародки гідрату.

Термічна історія розчину, який раніше містив гідрат або лід при нижчій температурі, скорочує час утворення зародків. Дане явище називають ефектом пам'яті [34, 35, 37]. У роботі [38] показано, що ефект пам'яті був очевидним, коли температура дисоціації попередньо утвореного гідрату була близькою до температури рівноваги гідратної фази. Ефект пам'яті може скоротити час індукції, коли температура дисоціації була не вище за 25°C. Між залишковими структурами та навколишньою об'ємною фазою створюється рушійна сила, яка сприяє зародженню гідрату. Проте, коли температура дисоціації була вище за 25°C, ефект пам'яті зникав [39].

У роботі [40] повідомляється, що кінетичні інгібітори мали незначний вплив на ефект пам'яті газогідрату. В роботі [41] встановлено взаємозв'язок між переохолодженням та ефектом пам'яті.

На сьогодні розглядається три механізми, що пояснюють ефект гідратної пам'яті: наявність залишкових структур, перенасичення розчину газом та гіпотеза про вплив домішок. Зокрема, гіпотеза про залишкову структуру стверджує, що гідратоутворення прискорюється за рахунок присутності у розчині впорядкованих скупчень молекул води або стійких гідратних кристалітів [19, 21, 33]. Грунтуючись на цьому, Sloan і ін. [25] рекомендували негайно видаляти воду дисоціації гідратну з трубопроводу для запобігання швидкого повторного утворення гідратів.

Ефект пам'яті води проявляється прискоренням повторного утворення гідрату. Його прояв буде максимальним, коли температура дисоціації наближається до температури рівноваги, а час дисоціації незначний. Час індукції гідрату та переохолодження є двома важливими параметрами для кількісної характеристики ефекту пам'яті гідратів [25, 42].

Крім тиску і температури, історія води, ступінь пересичення або переохолодження [18], швидкість перемішування [29] і відношення діаметра молекули до розміру порожнини [43] є змінними, що впливають на час індукції. За виникненням зародків газогідрату слідує стадія масової кристалізації. При цьому вважають [29], що ріст газогідрату на існуючих центрах кристалізації енергетично більш вигідний у порівнянні з утворенням нових центрів.

Як і у випадку нуклеації, основне місце росту гідрату є міжфазна поверхня «вода-газ», де є достатня кількість молекул води і газу. Це так званий поверхневоплівковий ріст гідратів. У статичних умовах гідратоутворення, після появи центрів кристалізації, гідрат розповсюджується і займає всю вільну поверхню контакту «вода-газ», утворюючи на ній гідратну плівку [36]. Подальший ріст гідрату визначається дифузією води та газу до фронту гідратоутворення через гідратну кірку. Такий механізм росту гідрату отримав назву об'ємно-дифузійного [36].

Згодом кристали починають взаємодіяти між собою як через концентраційні та теплові поля, так і механічно – при контактах. При механічній взаємодії кристалів можлива їх агломерація шляхом зрощення окремих дрібних кристалів у більші. Агломерація газогідрату – стадія фазового переходу в результаті якої відбувається утворення гідратних пробок [22].

В гідратну решітку не входять іони, і, отже, хімічний потенціал води, вбудованої в гідратну структуру, не впливає на наявність солі [44]. Однак, сіль впливає на хімічний потенціал води [44, 45]. Модель хімічного потенціалу води у вигляді гідрату була розроблена Ван-дер-Ваальсом та Платтеу [46].

Незалежно від концентрації солі у водній фазі, домінуючим фактором, який впливає на морфологію кристалів гідрату, є рівень переохолодження. При більш високому переохолодженні розмір кристалів зменшується [47]. Зі збільшенням концентрації солі рівноважна температура зміщується до нижчих значень, що призводить до меншого переохолодження, уповільнення росту гідратів [48].

1.2. Особливості залягання газогідратних покладів та їх вивчення

Технологічний прогрес людства і виснаження родовищ вуглеводнів на суходолі спонукає до активного освоєння морських родовищ нафти і газу. Гідрат природного газу вважається одним із нових екологічно чистих енергетичних ресурсів з найвищим потенціалом заміни вугілля, нафти та традиційного природного газу в XXI столітті [49, 50]. Гідрат метану стає дуже актуальною темою як новий енергетичний ресурс, який можна зручно постачати у великих масштабах, що допоможе змінити майбутню карту постачання чистої енергії [51, 52]. Він характеризується високою щільністю енергії. 1 м³ гідрату може містити 150-180 м³ СН₄ за стандартних умов [21]. У світі відкрито близько 250 родовищ гідратів [53]. Величезні поклади метанового газу в гідратній формі виявлені у морських відкладеннях континентальних схилів, районах вічної мерзлоти (берегова та морська вічна мерзлота) по всій земній кулі [2]. Значне поширення в вічній мерзлоті та прибережних регіонах у всьому світі робить його одним з найбільш перспективних енергетичних ресурсів у майбутньому [49, 54]. При цьому в районах вічної мерзлоти, ймовірно, зосереджено менше 2% газових гідратів, а решта знаходиться у морських відкладеннях [55]. Оцінки загального об'єму природного газу, що міститься в гідратах, коливаються від 10¹⁴ м³ до 10¹⁸ м³ [56, 57]. Згідно з дослідженням А.Н. Johnson (2011), кількість метану в складі гідрату у світі оцінюється в межах від 133,2 до 8891,3 (середнє значення 1226,4) трильйонів кубічних метрів [58]. Ці оцінки перевищують усі сукупні світові запаси традиційних енергетичних ресурсів.

На даний момент понад 30 країн проводять активні дослідження та досліднопромислову експлуатацію газових гідратів. Багато країн розробили довгострокові стратегії розвитку газових гідратів і великі національні проекти, передбачили фінансування газогідратних проектів, їх дослідну експлуатацію та відповідні технічні дослідження з державного бюджету. Деякі країни, такі як США, Японія, Канада та Китай, склали власний графік комерційної розробки покладів газових гідратів [4].

За оцінками, 20,7% берегових і 90% морських районів мають сприятливі умови для існування гідратів [59]. Проте, приблизно 99% запасів газогідратів знаходяться у морських осадових відкладах зі значною глибинною моря. Низька температура донної води та високий тиск забезпечують утворення і стабільність гідрату. У цьому середовищі гідрати існують в інтервалі глибини моря нижче 300 м і нижньою межею породи морського дна близько 2000 м (зона стабільності) (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Зона стабільності газових гідратів: (а) у зоні вічної мерзлоти та (b) у зоні морських континентальних схилів [60]

Утворення і стабільність гідрату природного газу потребують низькотемпературного середовища з високим тиском (наприклад, тиск вище 14–20 МПа і діапазон температур від 4 до 17 °C),. Зона стабільності газогідрату (gas hydrate stability zone (GHSZ)) контролюється кількома факторами, такими як мінералізація порової води, геотермічний градієнт, температура морського дна, тиск, склад газу, джерело газу, міграція газу, властивості колектора [61].

Морський газовий гідрат може бути виявлений не тільки шляхом відбору проб та аналізу морських відкладень, буріння і прямих глибоководних досліджень, але й опосередковано за допомогою геофізичних досліджень [62], геохімічних аномалій (наприклад, підвищення температури поверхні моря), газогеохімічного аналізу корисних копалин. Найпоширенішим методом геофізичної розвідки, за допомогою якої можна виявити регіональні структури та газогідратоносні регіони, є сейсморозвідка. Популярним сейсмічним індикатором відкладів газогідрату є наявність відображення, що імітує рельєф морського дна (BSR – Bottom Simulating Reflector), внаслідок відмінності шільності який утворюється значної гідратонасиченого інтервалу породи і інтервалу колектора, поровий простір якого заповнений природними газом (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Сейсмічні атрибути, що вказують на наявність газових гідратів і вільного газу через BSR: [63]

Нині BSR є основною методикою оцінки запасів гідратів морського дна. Зони виділення газу у вигляді його потоку в морській воді і відповідні газовивідні конструкції, які при цьому формуються на морському дні, можуть бути ще одним потенційним індикатором газових гідратів.

Відповідно до стану залягання, гідрат природного газу (з якого на морські гідрати припадає більше 90%) можна розділити на гідрат пісковику вічної мерзлоти, гідрат морського мулистого аргіліту, масивний гідрат морських жил і морський гідрат глинистих гірських порід. У даний час отримані зразки гідрату морського природного газу мають характеристики малої глибини захоронення та слабкої цементації між частинками [64]. Цей тип гідрату зберігається в поверхневих відкладах морського дна.

Значна кількість гідратів природного газу була виявлена в крупнозернистих, дрібнозернистих і тріщинуватих колекторах Прикладами таких резервуарів є піщані відкладення поблизу околиць глибокого океану в районі Японії [65], відкладення на континентальних схилах Мексиканської затоки [66] і турбідитові піски в басейні Ulleung біля берегів Кореї [67].

У той же час, близько 90% покладів гідрату міститься в дрібнозернистих відкладеннях [68]. Порівняно зі звичайними нафтовими та газовими покладами, більшість морських газогідратів характеризуються незначною глибиною залягання, нестабільністю, відсутністю щільних перекриваючих порід, а також відсутністю добре розвинених материнських порід колекторів. Представляють собою пухкі відкладення (в пісках, мулах, сланцях та глинах) зі слабою цементацією або вона взагалі відсутня.

Залежно від типу осаду, гідрати природного газу розповсюджені у дрібнозернистих відкладах, грубих пісках та представлені тонкими і густими прожилками у дрібнозернистих відкладах, заповненнями пор, насипами на морському дні без будь-яких нашарувань породи [69]. Наприклад, літологія, виявлена свердловиною GMGS6-SH02, яка була пробурена в ході реалізації проекту видобування газу із покладів газогідрату в Китайському морі в 2019 році [70], характеризується переважно глинистим мулом, який в основному включає глинисті, піщані та карбонатні мінерали з середній вмістом 47,2%, 36,4% та 10,2% відповідно. Такі породи не мають скелету, його функцію виконує сам гідрат. Вони слабо зцементовані і нестабільні, легко руйнуються [64].

Серед цих типів гідратів, дисперсні ресурси гідрату існують у тонких відкладеннях на дні моря і становлять понад 85% морських гідратів і 76,5% загальних ресурсів, мають низьку насиченість (<10% об'єму пор), слабку цементацію та незначну проникність. Цей тип покладів гідрату важче експлуатувати через його низьку проникність. Крім того, експлуатація такого типу гідрату пов'язана з багатьма проблемами, включаючи високі технічні труднощі, низьку ефективність та високий ризик [58, 64].

З точки зору можливого видобутку газу із покладів гідратів природного газу, його відклади у грубих пісках є орієнтирами, оскільки пористість та проникність грубих пісків є високими [71]. Проте, передбачається, що менше 10% усіх гідратів природного газу накопичуються у грубих пісках [72, 73].

Потенціал родовищ газових гідратів змусив дослідників зосередитись на розроблені відповідних методологій досліджень для їх комерційної експлуатації [74, 75]. За останні десятиліття було досягнуто значного прогресу від фундаментальних досліджень до реальних розвідувальних і промислових випробувань технологій вилучення природного газу з морських покладів газового

гідрату. Наприклад, на сьогодні реалізована значна кількість фундаментальних досліджень щодо поведінки дисоціації та процесу пластової фільтрації, де шар газогідрату (часто з неконсолідованими шарами) має значно відмінні геологічні характеристики від конвекційних консолідованих нафтогазових колекторів [76]. Повідомлено та узагальнено багато нових висновків щодо динаміки дисоціації [77], а також основних характеристик синтезованого в лабораторії гідрату метану [78]. Так, наприклад, теплові ефекти та керування ними в дрібномасштабному аналізі (масштабуванні керна та моделювання в масштабі колектора) в останні роки сприяли розробці надійної конструкції системи видобутку [79, 80].

Також, останнім часом проведено значну кількість лабораторних досліджень, де параметри дисоціації, геологічні умови, а також ефекти реакції дисоціації гідрату метану обговорюються в масштабі керну [81, 82].

В Southwest Petroleum University (Китай) створено унікальну лабораторію для вивчення характеристик продуктивних гідратовмісних порід і відпрацювання інноваційного методу розробки морських газогідратних покладів на основі псевдозрідження твердого газогідрату. Лабораторія обладнана високоякісними експериментальними системами, які складаються з модулів швидкої підготовки великогабаритних зразків гідратовмісної породи, їх диспергування (псевдозрідження), транспортування по трубопровідній системі, сепарації, тощо. Лабораторія дозволяє моделювати весь технологічний процес псевдозрідження газогідратної породи на глибині до 1200 метрів під водою [83].



Рисунок 1.8 – Лабораторія для вивчення властивостей гідратовмісних порід [83]

Для реалізації проекту розробки газогідратних покладів способом псевдозрідження газогідратної породи були експериментально досліджені процеси вертикального транспортування трубопроводом і зміна несучої здатності породи до та після розкладання гідрату [84].

Як вторинний метод видобутку, закачування гарячої води (або так звана термостимуляція) також показало перспективність [85], що вказує на можливість використання закачування гарячої води на початковій стадії, перед основним виробничим процесом розгерметизації [80]. Незважаючи на труднощі, термічна стимуляція в тій чи іншій формі може бути необхідною для видобування газу із газового гідрату, наприклад, у поєднанні з розгерметизацією для запобігання вторинного гідратоутворення та плавлення льоду поблизу свердловини [77, 80].

У цьому аспекті декілька досліджень проаналізували на математичних моделях процес стабільного тривалого (багаторічного) видобутку шляхом безперервної або ступінчатої (альтернативної) розгерметизації, термічної стимуляції та комбінованого процесу і отримали багатообіцяючі тенденції [82, 86].

Одним із прикладів комплексного дослідження тепломасообмінних процесів в стовбурі свердловини, виробництва електроенергії на судні, а також уловлювання і зберігання CO₂ ϵ запропонована в роботі [87] та змодельована в роботах [80, 88] комплексна технологія видобування газу із морських покладів газогідрату.

У роботі [55] для реалізації в процесах зеленої енергії нового покоління запропоновано комбінований процес нагрівання газогідрату та утилізації CO₂

У роботі [89] проаналізовано механізм дисоціації гідрату на мікрорівні, досліджено його закономірності та заходи контролю в процесі розробки покладів морських гідратів методом псевдозрідження породи [90].

Таким чином, технологія розробки газогідратних покладів, і особливо у неконсолідованих морських відкладах, де газогідрат заходиться у вигляді включень або є скелетом породи, повинна базуватись на ретельному врахуванні властивостей цих порід. Тому існуючі технології розробки традицій покладів вуглеводнів потребують попередньої адаптації або суттєвої модифікації.
1.3. Аналіз реалізації технологій розробки морських покладів газових гідратів

При розробці морських гідратів для вивільнення та видобутку природного газу з гідратів на вибої свердловини використовуються методи, засновані на зниженні тиску нижче рівноважного гідратоутворення шляхом розгерметизації покладу (депресії), підвищення температури гідрату вище рівноважної (тепловий), закачуванні реагентів для зміщення рівноважних умов системи (хімічний), заміщенні метану вуглекислим газом, комбінації кількох варіантів впливу [91-94], а також переведення газогідрату в склад гідросуміші (псевдозрідження) [95].

Рисунок 1.9 ілюструє схему трьох основних методів видобутку газу з покладів гідратів природного газу. Метод термічного впливу передбачає нагрів гідратовмісних відкладень (введення пари або підігрітої води) до температури, вищої за рівень гідратної стабільності для плавлення гідрату [21, 96].



Рисунок 1.9 – Схема, що пояснює три основні методи (термічного впливу, розгерметизації та закачування інгібітору) для видобутку газу із газогідратних покладів [97]

Перевагою термічного методу є те, що при його застосуванні зберігається і навіть підтримується пластовий тиск. Він підходить для покладів з високим вмістом гідратів у порах. Однак, подача тепла від поверхні до забою свердловини супроводжується великими тепловими втратами вздовж її стовбура. Крім того, через малу площу контакту теплообміну з породою в пласті, тепловий вплив через вертикальні свердловини малоефективний.

Наприклад, термічна стимуляція була проведена під час промислового випробування на родовищі Маллік на півночі Канади. Проте, вона показала дуже низьку продуктивність – за 5 днів експлуатації було видобуто тільки 470 м³ природного газу [98].

Нещодавно було запропоновано нову технологію вилучення метану з газових гідратів шляхом заміщення метану в його гідраті (безпосередньо в колекторі) вуглекислим газом [99]. Метод замішення CO₂-CH₄ заснований на тому, що гідрат CO₂ є більш стабільним за метаногідрат в аналогічних умовах. Він передбачає екстракцію метану з гідратів шляхом закачування вуглекислого газу в існуючі гідратні резервуари й подальший обмін молекул метану молекулами CO₂, в яких CO₂ відкладається у вигляді гідратів [100].

Таким чином, закачування вуглекислого газу в гідратний пласт спричиняє заміщення гідрату метану на гідрат двоокису вуглецю і одночасно вивільняє уловлений природний газ [99].

Метод заміщення має переваги щодо зниження ризику геологічних катастроф та можливості захоронення CO₂, для зменшення парникового ефекту [101]. Однак, низька швидкість процесу заміщення, а отже ефективність [102], обмежують застосування цього методу.

Метод розгерметизації (депресії) здійснюється шляхом зниження пластового тиску до значення нижче тиску стабільності гідрату, що призводить до його дисоціації. Метод реалізується шляхом розміщення насоса на вибої свердловини і безперервного видобутку рідини для зниження пластового тиску, ініціювання плавлення гідрату. Він не потребує постійної стимуляції і розглядається як перспективний для промислового впровадження [103].

Необхідно також враховувати, що при зниженні пластового тиску, згідно ефекту Джоуля-Томсона, відбувається зниження пластової температури і утворення у привибійній зоні техногенного гідрату, що може призвести до додаткових ускладнень. Тому виділення газу може обмежуватись утворенням льоду та повторним гідратоутворенням під час процесу розгерметизації через ендотермічну поведінку дисоціації гідрату [97, 50]. Цей метод був використаний у процесі дослідно-промислової розробки газогідрату в районі прогину Нанкай поблизу Японії у 2013 році [104].

зниження пластового тиску був домінуючим Метод 3 точки зору дослідницьких зусиль та пов'язаних з ними інвестицій у масштабні пілотні тестові дослідження. У випадку застосування методу депресії для виділення метану з газогідратного резервуару, в ньому відбувається зміна полів температури і тиску, у результаті чого гідрат розкладається у великій кількості, резервуар руйнується і неконтрольоване виділення відбутись та розсіювання газу [64]. може Підтвердженням цьому є той факт, що практично всі проекти досліднопромислової розробки газових гідратів супроводжувались ускладненнями, або взагалі зупинялись унаслідок проблеми виносу значних об'ємів породи [105, 106].

Крім того, спільним для будь-якого можливого способу отримання метану з газогідрату є необхідність у передачі йому відповідної кількості теплової енергії. У методі розгерметизації, як правило, передбачається її надходження з оточуючих колектор пластів породи. Проте, досі не є доведеною можливість і потужність транспортування тепла оточуючих пластів достатніми для забезпечення комерційного виробництва, заснованого на зниженні тиску.

Недоліком методу депресії також є його висока енергоємність. Через те, що вироблений газ має низький тиск, необхідно витратити додаткову кількість енергії на його стиснення для підготовки і транспортування. Проте, метод депресії видається прийнятним для колекторів, які перебувають у рівноважних умовах, коли в колекторі одночасно присутні три фази: гідрат, газ і рідка вода.

Метод ін'єкції хімічних речовин (інгібіторів) в систему (наприклад, метанолу, гліколю та NaCl) передбачає зміщення умов гідратної рівноваги за межі його стабільності і таким чином спричиняє дисоціацію газгідрату на газ і воду. Як правило, швидкість дисоціації контролюється концентрацією інгібітору, швидкістю введення, тиском і поверхнею контакту між гідратом та інгібітором [107]. Однак, через високу вартість хімічних реагентів, цей метод є економічно недоцільним. В роботі [108] показана економічна неефективність методів термічної стимуляції та ін'єкції хімічних речовин. Але він може бути

використаний разом з іншими методами для підвищення ефективності виробництва завдяки зниженню температури нагріву гідрату, необхідної для його дисоціації [109].

Наведені вище методи розробки газогідратних покладів мають ряд обмежень і недоліків при індивідуальному застосуванні. Однак, ефективність видобутку газу може бути покращена у випадку комбінації цих методів. Наприклад, технологія huff and puff є однією із запропонованих комплексних підходів яка поєднує методи термічної стимуляції та розгерметизації [110]. У результаті, метод розгерметизації в поєднанні з тепловою стимуляцією може бути найбільш практичним методом вилучення газу з газогідратних пластів [111].

Під час випробувань наземного видобутку газу із газогідратних покладів в Канаді (у 2002 і 2007 роках), досліджено методи інжекції гарячої води і розгерметизації. Результати показують, що метод термічної стимуляції (закачування гарячої води) може вилучати газ лише зі швидкістю ~10² м³/день, тоді як метод розгерметизації може бути на один-два порядки продуктивніші за термічний і бути основним претендентом на промислове застосування [112].

Метод закачування гарячої води показав перспективність, як вторинний метод видобутку [85], що вказує на можливість його використання на початковій стадії перед основним виробничим процесом розгерметизації з урахуванням терморегулювання [80, 88].

Проте, незважаючи на недоліки, термічна стимуляція в тій чи іншій формі може бути необхідною при розробці газового гідрату, наприклад, у поєднанні з розгерметизацією для запобігання вторинного техногенного гідратоутворення та плавлення льоду поблизу стовбура свердловини [77, 80].

Однак варто зазначити, що ці традиційні методи створюють значні проблеми в області безпеки свердловин, управління видобутком, екологічних ризиків та інших аспектів [113]. Існуючі проблеми включають вторинне гідратоутворення, низьку ефективність виробництва та інженерно-геологічні ускладнення, такі як підводні зсуви та нестабільність стінки свердловини [114]. Описані вище методи передбачають дисоціацію газогідрату in situ на газ і воду і засновані на принципах традиційної технології видобутку нафти і газу.

Приклади реалізації дослідно-промислової розробки газогідратних покладів

Результати буріння свердловини Mallik 5L-38 [115] на суходолі показують, що газові гідрати зосереджені на глибині 892-1107 м. Літологія гідратовмісного інтервалу переважно складається з двох фацій: товстошарового пісковику, прошарованого конгломератом, і шаруватого пісковику, прошарованого конгломератом. Газовий гідрат знаходиться в основному у вигляді заповнення пор з високою насиченістю (від 50% до 90%). Під час промислових випробувань шар нагнітання тепла був між 892 м і 930 м.

З лютого по квітень 2012 року Conoco Phillips, Міністерство енергетики та промисловості та JOGMEC, провели промислові експлуатаційні випробування, також відомі як польові випробування газового гідрату Ignik Sikumi (Аляска, США) шляхом спільного застосування заміщення CO₂-CH₄ та розгерметизації. Літологія пробурених зразків в основному представлена товстошаруватим пісковиком. Пористість відкладень становить 40%, абсолютна проникність – 1000 мД, гідратонасиченість – близько 70% [116].

У 2013 році було проведено перший успішний морський видобуток гідратного метану в жолобі Нанкай (Японія) методом розгерметизації в процесі відкачування рідини. Цей видобуток тривав 6 днів із сукупним видобутком газу 1,2×10⁵ м³ (середньодобовий видобуток становив 2×10⁴ м³) [117, 118].

Літологія верхньої частини розрізу в основному складена малопотужними алевритами з прошарками дрібнозернистої глини. Середня частина розрізу переважно складена муловими відкладеннями. Нижня частина є основним гідратовмісним пластом, який складається з крупнозернистого піску, прошарованого мулом. Однак випробування було зупинено надходженням піску в експлуатаційну свердловину.

У 2017 році були проведені нові промислові випробування в Нанкайському жолобі (Японія) з двома видами піскозахисних конструкцій у два етапи. Перша операція (травень 2017 р.) тривала 12 днів і була знову зупинена у зв'язку з видобуток піску [119, 122] Видобуток газу при цьому склав 3,5×10⁴ м³, що значно

менше (лише 1/7) від попереднього випробування 2013 р. (1,2 ×10⁵ м³ за 6 днів). Згідно інформації наведеній в роботі [120], через серйозні проблеми з надходженням піску видобуток примусово перевели на другу свердловину.

Друга операція (червень 2017 р.) була зупинена через погані погодні умови з 24-денним безперервним видобутком. При цьому було видобуто близько 2,0×10⁵ м³ (8,33×10³ м³/день) газу, що все ще далеко від оптимального [119].

Приблизно в той же період, з 10 травня по 9 липня 2017 року, в районі Шеньху Південно-Китайського моря була проведена перша в Китаї операція з видобутку гідратного метану методом розгерметизації. Було видобуто 3,0×10⁵ м³ газу протягом безперервної 60-денної операції (зі швидкістю близько 5× 10³ м³/день) [121, 122].

Гідратний резервуар у районі Шеньху в Китаї в основному складається з дрібнозернистого глинистого мулу з низькою проникністю і є дуже складним для експлуатації. Він суттєво відрізняється від тих, що були виявлені в США, Канаді (обидва є конгломератом) і Японії (переважно крупнозернистий пісок). У зв'язку з цим було застосовано гідравлічне прорізування пласта. Спосіб дозволив реформувати пласт і збільшити вилучення газу під час пробного видобутку [123]. За перші 16 днів експерименту середній видобуток газу склав 1×10^4 м³. Випробування в районі Шеньху протягом 60 днів безперервного видобутку газу показало тенденцію його швидкого зниження, а випробування Nankai Traugh 2017 року було повторно зупинено через видобуток піску та деформацію стовбура свердловини [119, 122].

Отже, основні проблеми, підсумовані в результаті реальних випробувань видобутку в останні роки, в основному пов'язані з труднощами організації довгострокового безперервного видобутку та з підвищенням його темпів.

З метою їх вирішення з жовтня 2019 року по квітень 2020 року Геологічна служба Китаю провела друге випробування на розгерметизацію газового гідрату в горизонтальній свердловині в районі Шеньху на глибині 1225 м у Південно-Китайському морі [124].

Під час двох випробувань було вирішено ряд технічних проблем у глибоководних і м'яких пластах, включаючи стабільність буріння гирла

свердловини, горизонтально-напрямлене буріння, стимуляцію пласта та контроль піску, а також точне зниження тиску. Це забезпечило безперервний видобуток газу протягом 30 днів із загальним видобутком близько 8,614×10⁵ м³ та середньодобовим 2,87×10⁴ м³. Однак, об'єм видобутку і його тривалість не досягли комерційного рівня.

Враховуючи досвід попередніх випробувань, S.W. Zhou (Китай) разом із дослідницькою групою запропонували спосіб розробки газогідратних покладів на основі методу псевдозрідження гідратовмісної породи [64, 125, 126].

Основна ідея способу полягає в тому, що твердий гідрат спочатку подрібнюється, потім псевдозріджується в гідратну суспензію, потім потрапляє в закритий трубопровід для початкової дисоціації, піднімається на морську платформу для повної дисоціації і розділення на газ, рідку та тверду фази. Крім того, технологічний процес розробки газогідратних покладів способом псевдозрідження, як показано на рисунках 1.10, 1.11 включає: підводну виїмку гідрату, подрібнення та очистку, підведення струменя морської води та псевдозрідження породи, відділення та зворотну засипку піску, підйом гідросуміші на видобувну платформу для вилучення газу.



Рисунок 1.10 – Технологічний процес експлуатації морського гідратного пласта способом псевдозрідження (кар'єрний варіант технології представлений в роботі[90])



Рисунок 1.11 – Технологічний процес експлуатації морського гідратного пласта способом псевдозрідження (свердловинний варіант технології представлений в роботі [127])

Наукова суть методу полягає в перетворенні неконсолідованого і тому неконтрольованого гідратного колектора в керовану гідросуміш в закритому трубопроводі, реалізуючи контрольоване та впорядковане розкладання гідрату природного газу в закритому трубопроводі та реалізуючи безпечну та екологічно чисту розробку. Процес пояснюється схемою, представленою на рисунку 1.11. На етапі 1 буриться свердловина. На етапі 2 гідратовмісна порода струминним потоком високого тиску переводиться в гідросуміш. На третьому – сепаратор, вмонтований у видобувну систему, відділяє від гідросуміші пісок. Концентрована на газогідрат гідросуміш трубопроводом транспортується на платформу, а осад породи засипається і ущільнюється в системі засипки [127].

Даний метод відрізняється від методу розгерметизації тим, що термобаричні параметри в процесі видобутку в продуктивному пласті не змінюються, гідратовмісна порода подрібнюється і відбирається в трубопровід, але гідрат при цьому залишається в стабільному стані, що попереджує геологічну небезпеку. В транспортному трубопроводі гідратна рівновага порушується у результаті чого відбувається часткове виділення газу. Це в свою чергу дозволяє зменшити енергоспоживання трубопровідного транспорту, попередити закупорювання трубопроводу і у результаті підвищити ефективність видобутку гідратного газу.

У травні 2017 року в районі Шеньху Південно-Китайського моря Китаєм здійснено перше випробування технології псевдозрідження гідратовмісних, слабозцементованих порід (рис. 1.12) 129]. [128, Операція підтвердила принципову технічну можливість реалізації методу псевдозрідження ДЛЯ видобутку морських газових гідратів. Випробування проводилось при глибині моря 1310 м. Гідратовмісний пласт знаходився на глибині 117-196 м нижче процесу видобутку використовувався струмінь морського дна. Під час гідромонітора для подрібнення породи навколо свердловини. Було видобуто близько 100 м³ газу за 2 години струминного видобутку. Ця кількість природного газу задовольнила план видобутку [64].



Рисунок 1.12 – Процес видобутку морського газогідрату в псевдозрідженому стані [130]

При цьому всі технологічні процеси в межах родовища відбуваються без зміни температури гідрату і тиску в свердловині. Крім того, даний метод використовує природні зміни температур і тиску під час транспортування гідрату для досягнення контрольованої та впорядкованої дисоціації газогідрату у закритому стовбурі свердловини. Відповідно, запропонована методика може ефективно усувати проблеми, пов'язані з виносом піску та неконтрольованою дисоціацією гідрату, викликані традиційними процесами розробки. Крім того, у порівнянні з іншими методами видобутку, метод псевдозрідження газогідрату може зменшити геологічні і екологічні ризики через підземне розкладання гідратів. Проте, він також демонструє певні проблеми, такі як низький рівень видобутку і значні проблеми в технології відновлення пластів після видобутку [113].

Таким чином, відомі на даний час розробки і приклади їх реалізації демонструють реальну перспективу використання газу морських відкладів газогідрату в найближчому майбутньому, хоча для досягнення рівня конкурентного виробництва ще потрібно вирішити багато проблем [80, 88].

1.4. Аналіз методик встановлення рівноважних параметрів гідратоутворення в пластових системах і оцінки ефективності інгібіторів даного процесу

У процесі розробки родовищ застосовується комплекс методів попередження гідратоутворння. При цьому у багатьох випадках безгідратного режиму їх експлуатації, лише шляхом підтримання відповідних термобаричних умов, досягти неможливо. У такому випадку виникає необхідність застосування речовин – інгібіторів даного процесу.

Незважаючи на досягнення у вивченні властивостей газових гідратів, значний практичний досвід по їх попередженню, наукові інновації і технічні удосконалення, проблема боротьби з такого роду ускладненнями залишається актуальною [1].

Тому, нагальною потребою для безпечного і надійного видобутку нафти і газу стали надійні та економічні стратегії управління гідратами [131]. Важливими компонентам цих стратегій є розробка методів виявлення ранніх ознак утворення гідратів, щоб дати операторам достатньо часу для прийняття належних заходів щодо запобігання гідратоутворенню.

Останнім роки з'явилися нові технології для надання необхідної інформації операторам родовища, щоб зрозуміти, наскільки термодинамічно близька система до умов утворення гідратів, які отримали назву систем раннього попередження і моніторингу газових гідратів.

Вважається, що різні аналітичні методи разом з експериментальним моделюванням від великомасштабного до мікромасштабного гратимуть важливу роль і забезпечать потужну підтримку для майбутніх досліджень газових гідратів [132].

В цілому, рівновагу гідратної фази у присутності чистої води або розчину можна відносно точно передбачити за допомогою існуючого програмного забезпечення. Існуючі моделі прогнозування фазової рівноваги гідратів переважно пропонуються на основі моделі Ван-дер-Ваальса та Платтеу (vDWP) [133]. Однак, для перевірки моделей потрібна ще велика кількість експериментальних даних. Зокрема, прогнози деяких моделей дуже чутливі до експериментальних даних.

Існує кілька експериментальних методів визначення параметрів фазової рівноваги газогідрату, наприклад, метод візуального контролю, графічний метод, а також ряд новітніх технологій, які вимагають спеціального обладнання високої вартості [134]. Також використовується метод спостереження, який потребує прозорого реактора і підходить лише для системи розчинів.

Графічний метод реалізується за допомогою відносно простого обладнання і недорогого обладнання та підходить для різних гідратних систем. Тому графічний метод розглядається як основний для встановлення рівноваги гідратної фази. Основний принцип даного методу полягає в підтриманні постійним одного із трьох параметрів (температура, тиск, об'єм). Відповідно, графічний метод поділяється на ізотермічний, ізобарний та ізохорний. Серед них ізохорний широко використовується завдяки його простоті [134, 135].

Стабільність газогідратів для різних Р-Т залежить від багатьох чинників. Та основним фактором впливу на процес дисоціації щільних зразків газогідрату є відношення площі поверхні до маси зразка. У загальному, дисоціація газових гідратів представляє перехід гідратів різних типів структур у звичайний лід [136]. На межі гідрат-лід може з'являтись зона рекристалізації [137]. За рахунок дифузії газу до межі поділу «гідрат – лід» і в залежності від умов зберігання гідрат може частково трансформуватися в лід та навпаки.

На сьогодні рівноважні параметри гідратоутворення визначають переважно методом ізохорного пошуку рівноважної температури або методом Т-циклу [138-140]. У цьому методі реактор спочатку завантажують водним розчином (з/без інгібітору). Газ впорскується під експериментальним тиском, і система для стабілізації. Як тільки досягаються постійні залишається значення температури і тиску, температура системи поступово знижується, забезпечуючи утворення гідрату, яке виявляється за перепадом тиску в посудині або / та за допомогою візуального спостереження.

Ізохорний метод також можна поєднати з візуальним спостереженням [141]. Після утворення гідрату його дисоціюють шляхом нагрівання. На відповідній діаграмі «тиск – температура» перетин шляху охолодження та нагрівання розглядається як точка термодинамічної рівноваги. Вважається, що крива нагрівання проходить через умову рівноваги, якщо гідрат дисоціює за умов максимально близьких до рівноважних [142].

Умови утворення гідратів залежать від різних факторів (часу індукції, швидкості охолодження та ефекту пам'яті), які мають більший ступінь дисперсії порівняно з умовами дисоціації. Тому гідратну рівновагу доцільно фіксувати на стадії дисоціації [143]. Порівняно з утворенням гідратів, дисоціація – повільний Для вимірювання рівноваги дисоціації, процес. точки за допомогою використовують два методи нагрівання: безперервного [144] та ступінчастого [145]. У методі безперервного нагрівання температура системи постійно підвищується при повільній швидкості нагрівання (порядку 0,2 К/год) [142]. При поетапному нагріванні передбачається ступінчасте підвищення температури, наприклад, з кроком 0,5 К та достатнім часом витримки 4-8 годин між ними для досягнення стійкої рівноваги. Визначення одного значення рівноваги дисоціації газогідрату займає 24-48 годин. Для кожного циклу експерименту отримують діаграму тиск-температура (Р-Т) (рис.1.13). На даній діаграмі точка перетину ліній нагрівання та охолодження або різка зміна кривої вважається точкою рівноваги.

Метод пошуку ізохорного тиску, зазвичай складається з трьох частин: 1) етап охолодження (зазвичай швидкий); 2) ізотермічний етап (більш тривалий за етап

охолодження); 3) повільний етап нагрівання (найдовший). На першому етапі у результаті дії рушійної сили (переохолодження або початкового тиску) відбувається зародкоутворення. Ізотермічна стадія забезпечує достатній час для зростання кристалів гідратів, тоді як на стадії нагрівання відбувається повна дисоціація гідратів за рахунок поступового підвищення температури. Таким чином, процес утворення та дисоціації гідратів можна простежити, спостерігаючи за зміною тиску газу.



Рисунок 1.13 – Зміни Р-Т в процесі утворення та дисоціації газогідратів

Тиск у точці С (рис.1.13) є найнижчим, коли три фази, включаючи газ, рідку воду та твердий гідрат, співіснують у стані, близькому до рівноважного. З макроскопічної точки зору, в точці С, де тиск є постійним, швидкості утворення і дисоціації гідратів нульові, тоді як з мікроскопічної точки зору швидкості знаходяться в рівновазі.

Для етапів нагрівання в літературі повідомлялося про різні швидкості процесу в діапазоні від 0,1 до 2,5 К/год [146-148]. На початку стадії нагрівання не відбувається зміни тиску в комірці через затримку дисоціації гідрату. Ця затримка є результатом поглинання енергії для ініціювання процесу розриву водневих зв'язків між молекулами води в структурі гідрату і меншою мірою розриву зв'язків Ван-дер-Ваальса між молекулами води і газу. Під час процесу нагрівання спостерігалося різке підвищення тиску, яке закінчувалося в точці, коли процес уже пройшов. Тут, у точці D, останні кристали гідрату були дисоційовані, і після цього збільшення тиску відбувається лише за рахунок розширення газу в результаті підвищення температури.

Для скорочення часу, необхідного для встановлення трифазних меж для газогідратних систем, у роботах [149, 150] запропоновано модифікацію методу пошуку ізохорного тиску. Він передбачає отримання параметрів фазової рівноваги на кожному підвищеному температурному етапі під час дисоціації гідрату, а не лише в одній точці дисоціації, яка отримана при перетині кривої охолодження та кривої нагріву.

Іншим інноваційним підходом, запропонованим нещодавно, є метод дисоціації вздовж межі фаз, в якому трифазна рівноважна межа газогідратної системи безпосередньо отримується шляхом повільного процесу розгерметизації для дисоціації утворених гідратів. Даний метод дозволяє отримати значення трифазної рівноваги всієї системи за один експеримент [151].

В роботі [152] запропоновано методику визначення зон стабільності газогідрату шляхом вимірювання концентрації солей, термодинамічних і кінетичних інгібіторів гідратоутворення у водній фазі на основі фіксації її електричної провідності і швидкості проходження звуку в ній.

У роботі [153] запропоновано метод моніторингу параметрів гідратоутворення, заснований на знижені температури замерзання і зміні діелектричних властивостей водної фази, залежно від вмісту солей і інгібіторів.

Добре відомо. ЩО утворення гідратів супроводжується вибірковим захопленням компонентів природного газу до гідратної структури. У результаті склад газової фази змінюється. У роботі [154] запропоновано метод раннього попередження гідратоутворення в основі якого лежить фіксація зміни складу газової унаслідок утворення газогідрату. За швидкістю фази ЗВУКУ i теплопровідності прилад вимірює еквівалентну концентрацію компонентів газової суміші [155]. На основі цієї властивості була розроблена експериментальна методика [156].

Оскільки вимірювання широкого діапазону рівноважних термобаричних параметрів та концентрацій є трудомістким та високовартісним процесом, можна, як зазначено вище, для їх прогнозування використовувати надійні моделі [133] або програмне забезпечення. Так, наприклад, в роботі [157] показано, що дані про склад гідратів, отримані при прямих вимірах (мікроскопічні інструменти), добре описуються термодинамічною моделлю. Проте, коли система містить газоподібні суміші або водний розчин органічних інгібіторів, деякі методи є недосконалими, що потребує більш точних експериментальних даних [158]. Більше того, моделювання може не передбачити метастабільні стани, що виникають у певних термодинамічних умовах, які можуть бути поширеними в гідратних резервуарах [159]. Тому експериментальне встановлення параметрів гідратоутворення все ще залишається актуальним.

Однак, відтворюваність в лабораторних експериментальних установках параметрів початку гідратоутворення досить низька. Це стосується всіх типів установок (лабораторних камер типу автоклаву або гойдалки, міні або макро циркуляційних контурів) і будь-яких досліджуваних систем. Погана відтворюваність початку утворення газогідрату пояснюється стохастичною природою етапу зародкоутворення кристалів гідрату [26]. Вона особливо посилюється у випадку лабораторних тестів на малооб'ємних зразках [160].

Пояснюється це проявом ефекту пам'яті води: кластери гідратів, що залишаються в системі після першого утворення гідрату, діють як гетерогенні зародки, які присутні в реальних системах і які нівелюють або зменшують стохастичну поведінку етапу зародкоутворення.

У роботі [161] обґрунтовано наступну методику встановлення параметрів гідратоутворення, що враховує прояв пам'яті води для підвищення відтворюваності експериментальних даних:

 – система газ-рідина гомогенізується та витримується до рівноважного стану при тиску експерименту та при температурі на 10°С вище рівноважної гідратоутворення;

 температура знижується зі швидкістю 10 °С на годину до початку утворення гідрату;

– система нагрівається до температури на 10 °C вище рівноважної гідратоутворення протягом 2 годин, щоб дисоціювати газогідрат, але залишити в системі частину його кластерів. На цьому етапі починається власне тестування. Після закінчення тесту температуру знову підвищують до 10°С вище рівноважної гідратоутворення, щоб повторити попередню процедуру і підготовити систему до наступного тесту.

1.5. Особливості оперативного лабораторного встановлення параметрів гідратоутворення

Методика досліджень, параметри і вартість залученого лабораторного обладнання залежать від цілей їх проведення, необхідного рівня точності досліджуваного параметру і економічної доцільності фінансових витрат на їх здійснення. Діапазон лабораторного встановлення параметрів гідратоутворення залежить від індивідуальних газів до реальних пластових систем і оцінки ефективності інгібіторів процесу. Будь-які дослідження з метою контролю виробничих процесів повинні бути максимально (достатньо) достовірними, інтегрованими в даний процес, проводитись систематично чи за необхідності (наприклад для перевірки адекватності обраної розрахункової методики), та забезпечувати максимальну оперативність отримання їх результатів для вчасного реагування. Найбільш достовірними, звичайно, є дослідження, які найбільш повно відтворюють і враховують параметри процесів промислових об'єктів.

Як зазначено вище, газові гідрати є нестехометричними сполуками, склад яких, морфологія і рівень стабільності залежать не тільки від термобаричних параметрів, а і низки додаткових чинників (склад флюїду, ефекти самоконсервації і пам'яті води, наявність компонентів пластової системи, які виступають промоутерами чи інгібіторами гідратоутворення та ін.). Тому, у технологічному процесі видобутку вуглеводнів вплив цих чинників важко, а часом неможливо передбачити (змоделювати чи розрахувати) та відповідними чином оцінити і врахувати. У зв'язку з цим, надзвичайно цінною є об'єктивна і оперативна інформація, отримана шляхом безпосереднього експериментального дослідження властивостей реальних пластових флюїдів. У той же час, найбільш вживаним способом попередження гідратоутворення є введення в потік інгібіторів процесу. При цьому, звичайно, норма і місце їх введення в потік повинні визначатись, з одного боку, з позиції гарантування безгідратної експлуатації об'єкту, а з іншого – запобігання перевитрати реагенту для зниження собівартості продукції і зменшення техногенного впливу на довкілля.

На сьогодні існує цілий ряд методик розрахунку параметрів гідратоутворення і норм введення інгібітору. На основі цих методик розроблено ряд програмних продуктів. Однак, коли система містить газоподібні суміші або водний розчин органічних інгібіторів, деякі методи є недосконалими, що потребує більш точних експериментальних даних. Більше того, моделювання може не передбачити метастабільні стани, що виникають у певних термодинамічних умовах, які можуть бути поширеними в гідратних резервуарах [133, 158, 159]. Тому найбільш достовірну інформацію можна отримати в процесі експериментальних досліджень.

Особливістю гідратоутворення в пластових системах газових (в тому числі у формі газогідрату) і газоконденсатних родовищ є те, що процес відбувається за багатократного надлишку газової фази. Хоча збору умови В системах свердловинної продукції відмічається утворення твердої фази гідрату із парів води, найбільш активно процес відбувається за наявності конденсованої води. Залежно від походження дана вода може мати певний рівень мінералізації (максимальний у пластовій і мінімальний у конденсованій із пари). Компонентом пластової бути інгібітор водного розчину системи може введений гідратоутворення.

На сьогодні для лабораторного вивчення газових гідратів застосовується сучасне обладнання. Розроблено значну кількість ефективних методик. Найбільш часто використовувані пристрої включають автоклав, чарунку, що коливається, реактор з мішалкою, періодичний або напівперіодичний кристалізатор та інші. Вибір експериментальної установки залежить від мети і дослідження.

Звичайно, максимально достовірними будуть результати досліджень, які максимально відтворюють умови промислових систем. Найкраще такі умови

можна реалізувати в лабораторних установках, які являють собою ділянку трубопроводу, з'єднаного у кільце [162, 163]. По цьому кільцю в процесі дослідження з необхідною швидкістю рухається досліджуваний зразок свердловинної продукції. Під час руху у зразкові витримується реальне співвідношення фаз і компонентів. Однак, проведення досліджень на такого типу установках має ряд складностей, які нівелюють позитивний ефект від їх використання. Тому у світовій практиці поширення набули лабораторні установки, в яких основним елементом є реактор у вигляді компактної ємності, а досліджувана система складається із зразка досліджуваного газу і води (водного розчину), яка знаходиться у багатократному надлишку порівняно із її відносним вмістом у свердловинній продукції.

Класичні методики досліджень (у тому числі і багатокомпонентних газових сумішей) здебільшого передбачають ізохорні умови процесу. При цьому реактор відсікається від джерела газу. Однак, враховуючи відмінність в розчинності компонентів газової суміші і хімічних потенціалів компонентів газової суміші, якими визначається послідовність і інтенсивність їх входження до складу утвореного газового гідрату, склад газової фази над утвореним гідратом буде суттєво відрізнятись від початкового і від того, що увійшов до складу гідрату. (Дана відмінність може бути суттєвою і навіть лежить в основі технології газогідратного фракціонування газових сумішей [164]). У результаті, в процесі досліджень багатокомпонентних сумішей В ізохорних умовах, може спостерігатись відмінність у складі газу, який увійшов до гідрату в лабораторному реакторі та реальних умовах.

Враховуючи це, для наближення умов експерименту до реальних промислових, методикою доцільно передбачити можливість регульованої циркуляції досліджуваної газової суміші через об'єм реактора з одночасним регулюванням необхідного тиску в ньому (постійного чи змінного). Для цього, наприклад, на лініях введення і виведення газу доцільно розмістити редуктори тонкого регулювання подачі. Крім того, для збільшення співвідношення об'ємів рідини і газу, доцільно максимально зменшити об'єм рідкої фази в реакторі.

даний час найбільш поширені методики передбачають Ha фіксацію параметрів гідратоутворення за зміною тиску, температури або електричного опору середовища (унаслідок молекулярного ущільнення, екзотермічності процесу і утворення непроникних для іонів перешкод у вигляді газогідрату, відповідно). Проте, процес розчинення компонентів у недонасиченому розчині також супроводжується виділенням тепла і падінням тиску. В адіабатному процесі тиск в реакторі також залежить від температури. Тому для ідентифікації і розділення даних процесів методикою передбачається досить повільна зміна параметрів системи (температури) і їх тривала підтримка для досягнення рівноважного стану. Наприклад, етап нагрівання здійснюється зі швидкістю в діапазоні від 0,1 до 2,5 К/год [146-148]. Необхідність тривалого (до кількох діб) підтримання постійних температури і тиску процесу, їх тонке корегування і фіксація потребують використання досить складного і, як наслідок, вартісного лабораторного обладнання.

1.6. Свердловинний гідровидобуток

Свердловинний гідровидобуток (СГВ) – це фізико-хімічна технологія вилучення корисних копалин, яка полягає у використанні гідравлічної енергії, що подається до покладу, розкритого свердловиною, на розущільнення гірської породи гідромоніторним струменем безпосередньо у місці її залягання для переведення в стан гідросуміші і вилучення на поверхню [165].

Механізм, який лежить в основі гідравлічного руйнування породи є досить складним процесом, який полягає в комплексній дії низки чинників, серед яких дотичне і нормальне напруження, динамічна ударна дія на масив, абразивний вплив, фільтраційний вплив і таке інше [166].

Вода, проникаючи в породу в процесі фільтрації тріщинами і порами, знижує міцність гірських порід [165], викликає її руйнування у результаті виникнення локальних гідророзривів. Це потрібно враховувати при оцінці механізму

диспергування конкретних гірничих масивів шляхом введення до відповідної залежності уточнюючих коефіцієнтів. Проте, в процесі просування струменів у багатофазній системі (тверді включення, вода, газ) фіксуються явища настільки складні, що на даний момент не існує способів їх достатньо коректного аналітичного вивчення.

Елементи свердловинного гідровидобутку між собою взаємопов'язані і поєднують в собі різні за структурою процеси в єдиний технологічний ланцюг видобутку через свердловини корисних копалин із урахуванням мінливих гірничо-геологічних умов.

Гідродинамічний «флюїд гідратовмісна вплив на межі _ порода» (швидкість) масовіддачею, ефективність супроводжується яка визначає гідровидобутку. У результаті гідродинамічного впливу на гідратовмісну породу продуктивного колектора, окрім його механічного руйнуванням (подрібнення), спостерігатимуться (можуть спостерігатись) фізико-хімічні явища дисоціації і перекристалізації газового гідрату.

При цьому, за різного характеру контактування фаз і механізму масопереносу (конвективного, молекулярної дифузії, перенесення у результаті впливу на породу самоорганізованих вихрових структур, перенесення у результаті розчинення у воді, яка надходить до гідромонітору, солей і частини газу). швидкість переміщення міжфазного контакту углиб гірничого масиву буде визначатись коефіцієнтом масовіддачі.

На гідромоніторній насадці витрата рідини відповідає продуктивності насоса. Зі збільшення відстані від зрізу насадки гідромонітора витрата струменя поступово зростає у результаті приєднання значної кількості рідкої фази ззовні [166]. В умовах свердловинного гідровидобутку для реалізації такого процесу необхідна постійна циклічна міграція рідини із оточуючого середовища до струменя. Наприклад, у момент контакту струменя із породою його витрата зростає більш, ніж у чотири рази.

Однак, вода навколо гідромоніторного струменя у своєму складі містить значну кількість диспергованих твердих частинок породи і газового гідрату. Внаслідок цього, приєднані до гідромоніторного струменя маси води, окрім гідродинамічного, додатково будуть здійснювати абразивний вплив на гірський масив твердою фазою.

Механізм гідроабразивного впливу на гірську породу базується на сумісній і безперервній дії струменів рідини високої швидкості і абразивних частинок. Унаслідок цього впливу у породі утворюється тріщина певної ширини і глибини. Причому глибина утвореної тріщини у 5 – 8 разів вища за глибину тріщини, утвореної гідромоніторним струменем без додавання у воду абразивних компонентів.

Вплив затопленого струменя рідини гідромонітора інтенсивно знижується в процесі її розповсюдження в оточуючому середовищі [167]. Тому відстань від сопла до гірського масиву є визначальним чинником у механізмі передачі енергії від гідромоніторного струменя породі.

1.7. Висновки до розділу І і постановка задач досліджень

1. Величезні поклади метанового газу в гідратній формі виявлені в морських відкладеннях континентальних схилів та районах вічної мерзлоти (берегова та морська вічна мерзлота) по всій земній кулі. Його запаси перевищують сукупні світові запаси традиційних енергетичних ресурсів.

2. Порівняно зі звичайними нафтовими та газовими покладами, більшість морських газогідратів характеризуються незначною глибиною залягання, нестабільністю, відсутністю щільних перекриваючих порід, а також відсутністю добре розвинених материнських порід колекторів. При цьому близько 90% гідратовмісних порід є неконсолідованими або слабозцементованими де сам гідрат виконує функцію скелету породи. Такі відклади легко руйнуються, є нестабільними. Крім того, розробка такого типу газогідратних покладів також буде ускладнена їх низькою проникністю.

3. При зміні термобаричних умов на дні моря під впливом геологічних процесів або у результаті техногенного впливу в процесі розробки цей вид

метастабільного гідрату може розкладатись у великій кількості, призводячи до неконтрольоване розсіювання газу.

4. Розробка газогідратних покладів стикається з низкою геологічних та інженерних проблем. Відомі на сьогодні традиційні методи (зниження тиску, підвищення температури, закачування інгібіторів гідратоутворення, заміщення метану вуглекислим газом) передбачають дисоціацію газогідрату і засновані на принципах традиційної технології видобутку нафти і газу. Однак, традиційні методи створюють значні проблеми в області безпеки свердловин, управління видобутком, екологічних ризиків та інших аспектів. Існуючі проблеми включають вторинне гідратоутворення, низьку ефективність виробництва та інженерногеологічні ускладнення, такі як підводні зсуви та нестабільність стінки свердловини.

5. Реалізовані в останні роки проекти дослідно-промислового видобутку газу з газогідратних покладів засвідчили проблему значного розриву між отриманою продуктивністю та продуктивністю, необхідною для комерційного виробництва. Більшість з цих проблем вирішуються при застосуванні методу псевдозрідження гідратовмісної породи, заснованого на технології гідровидобутку. Дана технологія має беззаперечні перспективи промислового впровадження, проте на даному етапі знаходиться на стадії удосконалення і опрацювання її елементів.

6. На відміну від традиційних, метод, заснований на гідровидобутку газогідрату без його дисоціації в продуктивному пласті, придатний для розробки неконсолідованих і слабозцементованих гідратовмісних покладів частка яких складає близько 90%.

7. У порівнянні з іншими, даний метод може зменшити геологічні і екологічні ризики пов'язані з дисоціацією газогідрату. Однак, він також демонструє ряд проблем, таких як низька продуктивність і значні складнощі на етапі повернення відділеної породи в пласт. Аналіз особливостей технічної і технологічної реалізації технології гідровидобутку газогідрату і результатів його дослідногопромислових випробувань [60, 64, 90, 125-130] дозволив зробити наступні висновки стосовно напрямків її удосконалення: - як відомо енергія затопленого струменя з відстанню швидко згасає. Тому запропоновані технічні рішення можуть реалізувати гідровидобуток у обмеженому об'ємі виробки, або передбачати значні непродуктивні витрати на додаткове підвищення тиску високонапірного потоку. Отже, технологія потребує удосконалення у напрямку збільшення продуктивності гідровидобутку, але при цьому зменшенням питомих витрат енергії на дезінтеграцію породи;

- основною причиною зафіксованих в процесі промислових випробувань значних складнощів на етапі повернення відділеної породи в пласт можуть бути принципово малий діаметр запропонованої видобувної системи, та відносно незначний вміст гідрату в породі. Розміщений у такій видобувній системі пристрій для сепарації газогідрату не в змозі гарантувати тривалу і ефективну роботу. Отже, технологія потребує удосконалення у напрямку підвищення ефективності і надійності процесу сепарації газогідрату та утилі;

- конкурентоспроможність технології, поряд з іншим, буде залежати від коефіцієнта вилучення газогідрату. Він, у свою чергу, буде напряму залежати від частки об'єму продуктивного пласта який піддався переробці. Однак, схема реалізації розробки покладу за даною технологією опрацьована недостатньо. Тому вона потребує удосконалення у напрямку технічних рішень для забезпечення максимального охвату переробкою об'єму продуктивного пласта.

8. Для підвищення конкурентоздатності розробки морських газогідратних родовищ доцільно розглянути варіант організації енергоефективного технологічного ланцюга видобування, транспортування і зберігання видобутої продукції (газу). При цьому, пріоритетними повинні бути рішення, які передбачають максимальне використання нетрадиційних і відновлювальних джерел енергії. Також доцільно розглянути варіанти удосконалення технологічних схем для сумісної розробки покладів газогідрату і газу у вільному стані.

Оскільки технологія псевдозрідженення 9. гідратовмісної породи наближається до стадії дослідно-промислового впровадження, необхідно передбачити і опрацювати варіант ефективного моніторингу технологічного процесу та його прогнозування. Технологія гідровидобутку газогідрату не передбачає значного відхилення термобаричних параметрів процесу від

рівноважних гідратоутворення, тому проблема повторної кристалізації газогідрату і, як наслідок, закупорювання технологічних ліній є надзвичайно актуальною. При цьому вздовж технологічної лінії параметри системи можуть змінюватись досить інтенсивно. У зв'язку з цим, актуальним завданням є оперативний контроль за параметрів гідратоутворення вздовж всього технологічного ланцюга. При цьому традиційні методи їх визначення, як розрахункові, так і експериментальні, в силу ряду причин, не можуть повною мірою задовольнити вимоги технологічного процесу (низька оперативність у експериментальних, значне відхилення у розрахункових). Таким чином, доцільно провести комплекс теоретичних і досліджень розроблення експериментальних для методики оперативного контролю параметрів повторного гідратоутворення в свердловинній продукції газогідратних родовищ, а також удосконалити лабораторне обладнання для її реалізації.

Розділ II. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РОЗРОБКИ ПОКЛАДІВ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

2.1. Обґрунтування особливостей технології свердловинного гідровидобутку газогідрату

Як показано в п. 1.5., втрати енергії гідромоніторного струменя унаслідок дисипації є досить суттєвими. Данні втрати кардинально знижують коефіцієнт корисної дії гідравлічного руйнування гірської породи. Проте, у випадку застосування технології свердловинного гідровидобутку для розробки газогідратних покладів, виділена теплова енергія гідромоніторного струменя буде витрачатись на його дисоціацію або зменшення рівня переохолодження. У результаті механічна міцність газогідрату, а отже і породи (оскільки він може виконувати функції її скелету) знизиться. Отже, у випадку псевдозрідження гідратовмісної породи коефіцієнт корисної дії СГВ буде значно вищим, порівняно із розробкою інших корисних копалин.

Окрім підвищення температури струменя унаслідок дисипації енергії в трубопровідній лінії і при контакті з рідиною у виробці, її частина трансформується в теплову у момент контакту з породою. У результаті, на межі руйнування утвориться область підвищеної температури, вищої за рівноважну гідратоутворення. Проте, дана зона буде локальною. Відповідно, до попередніх оцінок, середня швидкість потоку в локальній зоні руйнування становитиме порядку долей секунди. Тому радіус локальної зони температурної аномалії з температурою, вищою за рівноважну гідратоутврення, обмежиться кількома сантиметрами (орієнтовно в межах 5-25 см). Враховуючи теплопровідність, у породі дана зона буде обмежена шаром у кілька міліметрів.

Однак, незважаючи на незначні розміри, дана аномалія матиме суттєвий вплив на перебіг всього технологічного процесу і його ефективність.

Відповідно до схеми, представленої на рисунку 2.1, газогідратні поклади формуються в інтервалі 8, виходячи з розташування верхньої 2 і нижньої 9 меж стабільності газогідрату та рівня морського дна 7. У покладі газовий гідрат знаходиться при певному (інтервал 6) рівні переохолодження, його максимум (у варіанті даної схеми) межує з дном моря 7.



Рисунок 2.1 – Схема зони гідратонакопичення (варіант): 1 – рівень моря; 2 – верхня межа стабільності гідрату; 3 – рівноважна крива стабільності гідрату; 4 – рівноважна крива стабільності газогідрату з урахуванням впливу мінералізації; 5 – геотермічний градієнт; 6 – переохолодження газового гідрату в пластових умовах; 7 – морське дно; 8 – інтервал гідратонакопичення; 9 – нижня межа стабільності газогідрату

При застосуванні способу теплового впливу для дисоціації газогідрату, енергія спершу витрачається для підвищення температури системи до рівня рівноважної гідратоутворення, а потім на його дисоціацію. Аналогічний процес буде спостерігатись і у варіанті псевдозрідження гідратовмісної породи способом СГВ, але лише в локальних зонах дисипації енергії струменя, прилеглих до місця його контакту з породою.

Виходячи із балансу теплової енергії, привнесеної до фронту руйнування таким способом, і рівня переохолодження реального продуктивного колектора (в межах кількох градусів), в локальній зоні нагріву можуть відбуватись два процеси: 1) наближення параметрів системи до рівноважних гідратоутворення, у результаті чого податливість до дезінтеграції поверхневого шару фронту руйнування гідратовмісних відкладів збільшиться; 2) частина енергії до моменту розсіювання в об'ємі гідросуміші може бути використана на дисоціацію газогідрату у тонкому поверхневому шарі породи з виділенням газу.

Причому, наслідком дисоціації газогідрату буде утворення у міжзерновому просторі породи мікробульбашок високого тиску. Виділення газу призведе до

виникнення локальних областей напруження у тонкому поверхневому шарі породи і, як наслідок, руйнування з утворенням уламків породи і газу та викид речовини у напрямку виробленого простору.

Незважаючи на незначну товщину цього шару, при роботі гідромонітору він стабільно існуватиме і буде безпосередньо фронтом руйнування породи. Таким чином, даний процес, одночасно з впливом інших чинників, суттєво підвищить ефективність псевдозрідження гідратовмісної породи.

Проте, у результаті віддалення від фронту руйнування підігрітої гідросуміші із включеннями бульбашок газу, вона знову потрапить до зони, де термобаричні параметри відповідатимуть стабільному існуванню газогідрату. У результаті відбудеться зворотний процес – зв'язування виділеного газу у газогідрат. Отже, процес гідравлічного руйнування гідратовмісної породи буде супроводжуватись явищем перекристалізації якоїсь його частини.

Крім того, враховуючи властивості газогідрату і те, що гідросуміш у виробці і прилегла до неї порода знаходяться у межах рівноважного стану, об'єм газу в склепінні виробки не буде перевищувати певний рівень, який буде регулюватись умовами гідратної рівноваги (після збільшення тиску, вище за рівноважний, подальше його надходження буде супроводжуватись зв'язуванням у склад гідрату).

Отже, ефективність використання енергії гідромоніторного струменя, перш за все, полягає у зменшенні механічної міцності породи на фронті руйнування і, як наслідок, витрат енергії на гідровидобуток. При цьому максимально ефективним сценарієм процесу є поступове прогрівання фронту породи до стану гідратної рівноваги з одночасним його диспергуванням. Тобто за умови синхронізації швидкості прогрівання поверхневого шару до рівня гідратної рівноваги і швидкості просування фронту руйнування.

Враховуючи теплофізичні характеристики порід продуктивного колектора і обґрунтовані вище обмеження швидкості руйнування породи (яка буде незначною), прийнятної продуктивності технології можна досягти шляхом збільшення площі фронту руйнування. Таким варіантом це може бути виробка тунельного типу з діаметром, який залежить від швидкості прогрівання породи і необхідної продуктивності.

Розробка морських газогідратних покладів способом гідровидобутку передбачатиме використання у якості робочої рідини мінералізованої морської води. Вона зміщує параметри газогідратної рівноваги до більш жорстких (рис. 2.1, крива 4). Отже, необхідно врахувати вплив мінералізації морської води, у випадку її використання у якості робочого агента при псевдозрідженні гідратовмісної породи. Однак, беручи до уваги жорсткі екологічні вимоги при розробці морських незначну відмінність родовищ, відносно температури придонних вод і продуктивного пласта, а також можливість рециркуляції води, її вплив на ефективність технологічного процесу необхідно буде враховувати окремо для конкретного проекту.

Як зазначено вище, для підвищення продуктивності гідровидобутку доцільно збільшити площу фронту руйнування породи. У результаті утвориться виробка, заповнена гідросумішшю (в склепінні – газом). На певній відстані за фронтом руйнування відбудеться згасання турбулентного перемішування. У результаті гідросуміш попаде в умови, де під дією гравітації відбудеться її розділення, відповідно до щільності компонентів: накопичення газової шапки в склепінні виробки, осадження породних включень, спливання на поверхню рідини вільного від породи газогідрату (перекристалізованого і природного) та накопичення між шаром породи й суміші агломерату породи і газогідрату, а також глинистої фракції породи. Таким чином, стадія збагачення гідросуміші на газогідрат (його сепарація) у результаті гравітаційного відділення основної кількості породи буде здійснюватись безпосередньо у виробці. При цьому, перекристалізація газогідрату у виробці (дисоціація частини газогідрату в зоні руйнування і утворення в об'ємі виробки) буде сприяти відділенню частини породних включень від газогідрату, які залишились у контакті з ним після етапу дезінтеграції породи.

До складу збагаченої на газогідрат гідросуміші, яка буде відбиратись у якості цільового продукту, окрім чистого газогідрату і мінералізованої води увійдуть агломерат породи й газогідрату та значна частина глинистої фракції породи. Співвідношення компонентів суміші коливатиметься залежно від складу породи і вмісту гідрату конкретного родовища.

Ураховуючи наведене вище обґрунтування параметрів процесу гідровидобутку, пропонується удосконалена технологія видобування газогідрату у якості цільового продукту, яка передбачає наступні технологічні операції (рис. 2.2):



Рисунок 2.2 – Принципова схема способу розробки покладів газогідрату на основі гідровидобутку: 1 – виробка; 2 – осад породи; 3 – газ; 4 – гідросуміш газогідрату і породи; 5 – забірна система; 6 – гнучкі елементи забірного пристрою; 7 – блок гідромоніторів; 8 – свердловина; 9 – насос; 10 – гравітаційний трьохпотоковий сепаратор; 11 – блок відбору газогідрату; 12 – струминний пристрій; 13 – відцентровий сепаратор; 14 – свердловина для закачування породи; 15 – блок дисоціації газогідрату; 16 – компресор; 17 – видобувна платформа; 18 – судногідратовоз; 19 – наземне гідратосховище; потоки: І – гідросуміш газогідрату і породи; ІІ – осад породи; ІІІ – гідросуміш, збіднена на газогідрат; ІV – гідросуміш породи; V – концентрат породи; VI – очищена вода; VII – суміш газогідрату і води; VIII – газ; ІХ – суміш газогідрату, газу і води; Х – вода в море;ХІ – морська вода на підживлення; ХІІ – газогідрат, сформований у блоки

1) розкриття продуктивного колектора горизонтальною свердловиною 8;

2) дезінтеграція породи починаючи від вибою свердловини затопленими струменями високого тиску (потік VI) за допомогою гідромоніторної системи 7.

Для збільшення діаметру утвореної виробки штанги з гідромоніторними насадками, обертаючись та поступово розширюючи свердловину, розкриваються і займають перпендикулярне до осі свердловини робоче положення, а далі рухаються вздовж неї у міру просування фронту руйнування;

3) гравітаційне осадження частини породи 2 з гідросуміші безпосередньо у виробці 1 на деякій відстані за фронтом руйнування;

4) відбір із виробки 1 попередньо збагаченої на газогідрат гідросуміші (потік
I) через забірну систему 5 до гравітаційного сепаратора 10, розташованого на морському дні;

5) розділення у гравітаційному сепараторі 10 гідросуміші (потік *I*) при тиску вищому за рівноважний гідратоутворення на три потоки: нижній – суміші води з глинистою фракцією породи (потік II), яка насосом відкачується у відпрацьовану виробку через свердловину 12; середній (потік III) – збідненої на газогідрат гідросуміші (агломерату частинок породи з газогідратом, глиниста фракція породи, вода); верхній (потік *VII*) – газогідрату і залишку води.

6) відділення від газогідрату рідини (суміші води з породою) у блокові відбору газогідрату 11, розташованому безпосередньо над сепаратором 10;7) подача збідненої на газогідрат гідросуміші (потік *III*) у вертикальну трубу блоку дисоціації залишку газогідрату 15. У результаті зниження тиску по лінії всмоктування компресора 16 у процесі відбору газу із верхньої частини блоку дисоціації газогідрату 15 (потік *VIII*), у його вертикальних трубних секціях тиск стає нижчим гідратної рівноваги. Відбувається дисоціація залишку газогідрату у гідросуміші і відбір виділеного газу. При цьому, між гідросумішшю і морською водою через стінки труби здійснюється постійний теплообмін. В нерівноважних умовах, у результаті надходження тепла від морської води і відкачування газу, відбувається повна дисоціація газогідрату. (Для обґрунтування принципової можливості реалізації даного процесу за рахунок теплообміну з морською водою в п.2.3. представлено результати його моделювання);

8) розділення у відцентровому сепараторі 13 гідросуміші (потік *IV*) у на концентрат породи (потік *V*) і воду з незначним залишком породи (потік *VI*);

9) об'єднання потоку VII газогідрату з частиною потоку VI очищеної води (в струминному пристрої 12), а також потоку VIII стисненого газу та подача на видобувну платформу 17 (потік IX). В лінії подачі потоку IX тиск підтримується вищим гідратної рівноваги. Тому відбувається зв'язування вільного газу у склад газогідрату. (В п. 4.2. представлено математичну модель і визначено параметри процесу зв'язування природного газу в склад гідрату за рахунок теплообміну з морською водою);

10) інша частина потоку VI очищеної води об'єднується з потоком XI підживлення морською водою і у вигляді робочої рідини подається до гідромоніторів;

11) на видобувній платформі 17 від водогазогідратної суміші потоку ІХ відділяється вода і скидається у море (потік Х). Далі газогідрат охолоджується і формується у блоки згідно технології представленій у роботі [168]. У такій формі газогідрат, придатний до тривалого зберігання і транспортування за незначної від'ємної температури атмосферного Для підвищення та тиску. енергоефективності всього технологічного ланцюга, зберігання газогідрату і подальшу його регазифікацію пропонується здійснювати у наземних сховищах. (Принципову схему удосконаленого наземного гідратосховища, технологію його експлуатації з використанням відновлювальних джерел енергії, a також моделювання даного процесу представлено в п.4.3.).

Таким чином, технологія видобування газогідрату із морських відкладів, яка пропонується, передбачає наступні етапи:

 переведення гідратовмісної породи високонапірними струменями в склад гідросуміші (псевдозрідження);

 попередню сепарацію безпосередньо у виробці від гідросуміші частини породи у результаті її гравітаційного розділення та відбір концентрату;

 відділення на морському дні від видобутої гідросуміші основної частини газогідрату;

 – дисоціацію залишку гідрату в гідросуміші та повторне зв'язування вилученого газу в склад гідрату; – остаточну сепарацію газогідрату від води на видобувній платформі,
 охолодження і формування у блоки для його транспортування та подальшого зберігання.

При цьому, основними відмінностями даної геотехнології від аналогів [60, 64, 90, 125-130], які дозволять підвищити ефективність розробки покладів газових гідратів є:

1) утворення в процесі гідровидобутку тимчасової гірничої виробки, що дозволяє здійснювати безпосередньо у ній гравітаційну сепарацію (концентрування) газогідрату із гідросуміші, а отже максимально знизити непродуктивні витрати у результаті максимального зменшення об'єму цільового продукту (збагаченої на газогідрат гідросуміші) що підлягає вилученню;

2) керована проводка стовбура горизонтальної ділянки свердловини мінімального діаметра та розбурювання його до необхідного діаметру виробки (порядку метрів) при просуванні породоруйнівного обладнання у зворотному напрямку, що дозволить досягти максимального вилучення газогідрату;

3) реалізація технічних рішень, які забезпечують постійне підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і породою, що забезпечує максимально ефективне використання енергії затопленого струменя.

Основна ідея запропонованої технології полягає у забезпеченні, в кінцевому рахунку, видобутку у якості цільового продукту власне газогідрату. Тобто без витрати енергії на його дисоціацію. При цьому процеси перекристалізації газогідрату в зоні фронту руйнування породи, які сприяють її дезінтеграції і відділенню від неї газогідрату, передбачається здійснювати за рахунок теплоти дисипації енергії струменя та енергії морської води.

2.2. Деталізація елементів видобувного комплексу і орієнтовний матеріальний баланс технології

2.2.1.Схема розробки покладу.

Обґрунтування конструктивних особливостей видобувного комплексу і розрахунку орієнтовного матеріального балансу видобутку газогідрату здійснено

на прикладі типового покладу, усереднені параметри якого взято відповідно до даних наведених в п.1.1 – 1.3.

Враховуючи, що покрівля типових гідратовмісних відкладів знаходяться на незначній глибині, для розрахунків її приймемо 300 м. Також приймемо наступні параметри: потужність продуктивного пласта – 50 м, глибина моря 800 м, вміст газогідрату 30%, фракційний склад породи дозволяє до 60-70% її об'єму (≈50% об'єму пласта) осадити із гідросуміші у виробці, діаметр бурової колони у видобувній секції 300 мм, діаметр виробки 6,0 м.

Для забезпечення мінімального викривлення стовбура свердловини при переході на горизонтальний напрямок у зоні видобутку, верхню секцію свердловини доцільно пробурити з відхиленням від вертикалі (приймемо 45°). Хвостовик свердловини повинен доходити орієнтовно до середини продуктивного пласта (у даному випадку до відмітки 325 м від рівня дна) і мати кут відхилення від вертикалі близько 60°. У такому випадку довжину свердловини приймемо 540 м. Батарея видобувних горизонтальних ділянок свердловини буде проводитись у секторі, який співпадає з орієнтацією хвостовика основної секції. Крім того, траєкторії видобувних стволів свердловини, а отже і ширина сектора їх буріння також повинні відповідати вимогам оптимального викривлення стовбура.

Буріння стовбурів горизонтальних свердловин на незначні піддонній глибині і незначної протяжності дозволить здійснювати якісну орієнтацію їх проводки. У той же час, для запобігання пересікання їх траєкторій, що може призвести до завчасного просідання покрівлі виробки, а отже защемлення хвостовика гідромоніторної системи й інших ускладнень, необхідно передбачити достатню ширину ціляків між сусідніми виробками. Для розрахунку приймемо 2,0 м на початку прямолінійної ділянки стовбура і 4,0 м на вибої. З цією ж метою, в інтервалі від точки забурювання горизонтальних стовбурів, де починається їх розгалуження, і до місця, де відстань між ними досягає 7,8 м, певний інтервал кожного стовбура залишається без його розширення гідромонітором. Схему траєкторій видобувних стовбурів свердловини і протяжність виробок у проекції на горизонтальну площину представлено на рисунку 2.3.



Рисунок 2.3 – Схема розміщення горизонтальних свердловин на одному ярусі та інтервалів їх проходки виробками

Враховуючи прийняту потужність продуктивного пласта, розбурювання ділянки горизонтальними стовбурами здійснюватиметься у кілька ярусів (згідно схеми рис. 2.3), починаючи від підошви пласта.

Діаметр виробки 6 м прийнято із урахуванням того, щоб вона в зоні відбору цільового продукту (близько 10-12 м від фронту руйнування) залишалась стабільною. Враховуючи наведену вище характеристику морських відкладів зон гідратонакопичення і газових гідратів (якщо їх включення виконують функцію скелету породи), покрівля виробки буде поступово просідати до поверхні осаду породи (позиція 2 на рис.2.2). При цьому відбуватиметься виштовхування з інтервалу між покрівлею і осадом до робочої зони гідросуміші та газової шапки. Таким чином, вилучення цільового продукту буде максимальним. Однак, округла форма склепіння виробки і незначний її діаметр убезпечать зону відбору продукції і гідромоніторну систему від обвалів породи.

Із урахуванням об'єму осаду породи, що залишився у виробці (50%), діаметра виробки (6 м) і реологічних властивостей гідратовмісних порід, після просідання покрівлі потужність відпрацьованого шару становитиме 3 м. Отже наступний ярус свердловин, із урахуванням мішального прошарку між ярусами який не розбурюється товщиною 1 м, буде забурюватись не на 7, а на 4 м вище. Загалом на пласті потужністю 50 м буде зозбурено 7 ярусів виробок.

У результаті виїмки 50 % початкового об'єму гідратовмісної породи з гідросумішшю у вигляді газогідрату і глинистої фракції породи і, як наслідок, поступового просідання покрівлі кожного з семи ярусів виробок, загальне просідання розроблювальної ділянки складе близько 21 м. Тому, незважаючи на те, що хвостовик свердловини було доведено до центру продуктивного пласта, останній сьомий ярус виробок буде пробурено практично горизонтально. На поверхні морського дна у результаті посідання породи утвориться відповідних розмірів впадина. Частково вона буде заповнюватись осадом, відділеним від гідросуміші на морському дні (20% об'єму породи, оскільки 30% об'єму становитиме газогідрат – цільовий продукт).

2.2.2. Деталізація елементів видобувного комплексу

Технологія передбачає буріння горизонтальних стовбурів свердловини на максимальну протяжність, яка визначається технічними можливостями видобувного комплексу і характеристикою порід продуктивного пласта. Враховуючи властивості гідратовмісних порід і обґрунтовані далі особливості принципової схеми видобувного комплексу, її загальну протяжність обмежили 350 (рис. 2.3). Видобуток газогідрату із кожного горизонтального стовбура Μ необхідно організувати як безперервний технологічний процес. Він полягає у поступовій дезінтеграції породи від вибою до гирла з вилученням її частини спочатку на поверхню морського дна, а потім на видобувну платформу. При цьому в процесі видобутку блок гідромоніторів 7 і забірна система 5 (рис. 2.2) разом із колоною повинні поступово вилучатись із виробки. Однак, підйом секції колони значної довжини вище рівня морського дна без її демонтажу суттєво ускладнить конструкцію обладнання для її фіксації в просторі і відбір продукції, а варіант періодичного демонтажу секцій колони у міру їх вилучення – суттєвого ускладнить технологічний процес (оскільки гирло свердловини знаходиться на дні моря) і потягне за собою необхідність зупинки видобутку. Таким чином, обидва сценарії неприйнятними. Враховуючи комплекс вхідних параметрів, € пропонується принципове технічне рішення конструкції видобувної системи для організації безперервного процесу гідровидобутку у вигляді двох колон різного діаметру, об'єднаних у телескопічну систему (рис.2.4, 2.5).



Рисунок 2.4 – Принципова схема системи гідровидобутку газогідрату (у позиції перед початком буріння горизонтального стовбура): 1 – гідромоніторний блок; 2 – пульпо забірник; 3 – гнучка труба для подачі рідини високого тиску; 4 – колона меншого діаметру; 5 – колона більшого діаметру; 6 – обсадна колона свердловини; 7 – блок ущільнення і подачі гнучкої труби і труби-штока; 8 – шток (колона труб невеликого діаметру); 9 – барабан гнучкої труби; 10 - понтонний елемент



Рисунок 2.5 – Схема колони видобувної системи в розрізі і напрямок матеріальних потоків: а– поперечний розріз; б – повздовжній розріз; 1 – кільцевий простір для руху гідросуміші

Дана система долучається у попередньо пробурену і обсаджену свердловину. При цьому, в положенні максимального суміщення колон меншого і більшого
діаметрів загальна довжина видобувної системи (колон 4 і 5 і хвостовика у складі гідромоніторного блоку 1 і пульпозабірника 2) буде відповідати довжині обсадженої секції свердловини. При цьому, діаметр хвостовика видобувної системи (гідромоніторного блоку 1 і пульпозабірника 2) відповідає діаметру колони більшого діаметру 5.

Колона меншого діаметру в процесі буріння свердловини поступово висувається вперед із колони більшого діаметру (рис. 2.6), а в процесі гідровидобутку, який здійснюється у напрямку від вибою до устя з утворенням виробки (рис. 2.7), — рухається у зворотному напрямку. Після корегування напрямку проводки кожного наступного горизонтального стовбура свердловини процес продовжується в режимі чергування циклів буріння і видобутку. Така принципова схема конструкції видобувного комплексу дозволить здійснювати проводку інструменту в інтервалі горизонтальних стовбурів свердловини без зупинки процесу, а отже організувати безперервний технологічний процес.



Рисунок 2.6 – Принципова схема системи гідровидобутку газогідрату (у позиції завершення буріння горизонтального стовбура): 1 – гідромоніторний блок; 2 – пульпо забірник; 3 – гнучка труба для подачі рідини високого тиску; 4 – колона меншого діаметру; 5 – колона більшого діаметру; 6 – обсадна колона свердловини; 7 – блок ущільнення і подачі гнучкої труби і труби-штока; 8 – шток (колона труб невеликого діаметру); 9 – барабан гнучкої труби; 10 – понтонний елемент

Робоча рідина високого тиску з морського дна до гідромоніторного блоку подається по гнучкій трубі 3 невеликого діаметру, яка проходить всередині телескопічної системи (рис. 2.4 - 2.7). ЇЇ довжина відповідає (дещо перевищує) довжину телескопічної системи при максимальному її подовженні. При подовженні в процесі буріння і скороченні в процесі гідровидобутку телескопічної системи гнучка труба подається і вилучається в свердловину через систему ущільнення і подачі 7 аналогічних технології колтюбінгу. Крім того, вилучений зі свердловини відрізок гнучкої труби намотується на барабан 9. Таким чином, система подачі робочої рідини до гідромоніторної системи являє собою інтегровану до даного видобувного комплексу колтюбінгову установку, а отже, і відповідні аналогічні принципи її експлуатації.



Рисунок 2.7 – Принципова схема системи гідровидобутку газогідрату (у позиції гідровидобутку): 1 – гідромоніторний блок; 2 – пульпо забірник; 3 – гнучка труба для подачі рідини високого тиску; 4 – колона меншого діаметру; 5 – колона більшого діаметру; 6 – обсадна колона свердловини; 7 – блок ущільнення і подачі гнучкої труби і труби-штока; 8 – шток (колона труб невеликого діаметру); 9 – барабан гнучкої труби; 10 – понтонний елемент

Для проводки горизонтального стовбура на максимальну протяжність (у даному прикладі 350 м) потрібно повністю вилучити внутрішню трубу 4 системи. Для її переміщення необхідно прикласти відповідне зусилля. Для виконання даної операції пропонується система, основним елементом якої є шток 8 у вигляді колони товстостінних труб невеликого діаметру, який не перекриваючи прохідного отвору, кріпиться на кінці внутрішньої труби телескопічної системи. Довжина даного штока на кілька метрів перевищує довжину обсадженого інтервалу свердловини. Для герметизації колони-штока свердловина обладнується відповідною системою ущільнення 7. До верхньої частини даного штока кріпиться понтонний елемент 10, який при вилученні цієї колони зі свердловини (350 м) підтримує її у вертикальному положенні. Для створення необхідного зусилля при переміщенні внутрішньої колони в обох напрямках (при бурінні – вперед, гідровидобутку – назад), на усті свердловини розміщено інжектор з електричним приводом. Площа перерізу колони-штока складе різницю між внутрішніми діаметрами колон телескопічної системи, а отже, не зменшить переріз прохідного каналу для циркуляції гідросуміші.

2.2.3. Приклад реалізації технологічного процесу

Свердловина буриться будь-яким способом з бурової платформи до продуктивного пласта (у даному прикладі до відмітки 25 м нижче його покрівлі) і кріпиться обсадною колоною. В інтервалі встановлення телескопічної видобувної системи її внутрішній діаметр приймемо 400 мм. Після цього в неї спускається видобувна телескопічна система. Для безперешкодного монтажу і демонтажу її зовнішній діаметр по замковому з'єднанню приймемо 380 мм (внутрішній 300 мм). Труба меншого діаметру телескопічної системи виготовляється без винесених замкових з'єднань. З аналогічних міркувань її зовнішній діаметр приймемо 280 мм, внутрішній прохідний – 200 мм. Зовнішній діаметр гнучкої лінії високого тиску 110 м, в тому числі термоізоляційне покриття товщиною 15 мм (60 мм внутрішній діаметр). Отже, площа кільцевого перерізу для проходження гідросуміші становитиме 0,0219 м².

У такому випадку, колона-шток 8, яка буде проштовхувати колону меншого діаметру 4, не повинна зменшити площу даного прохідного отвору. Таким штоком, наприклад, може бути колона зовнішнім діаметром 112 мм. При цьому прохідний отвір складе 0,3092 м².

На протилежних кінцях обох колон телескопічної системи встановлюються скребки для зняття осаду породи і елементів корозії, а також система ущільнення.

Із урахуванням інтервалу згущеного розміщення свердловин в районі їх забурювання (50 м), де видобуток буде здійснюватись частково (згідно схеми рис. 2.3) і прийнятого прямолінійного інтервалу виробок (300 м), довжину телеметричної видобувної системи приймемо 350 м.

В процесі видобутку збагачена на газогідрат гідросуміш із виробки через забірний пристрій 2 (рис. 2.7) іде по міжтрубному простру колон 4 і 3, а далі – колон 5 і 3 видобувної телескопічної системи і подається в лінію *I* відбору гідросуміші (рис. 2.2). По ній гідросуміш надходить до блоку її підготовки, розміщеного на морському дні. Звідти по лінії високого тиску *VI* до гідромоніторної системи 7 надходить робоча рідина.

Переведення гідратовмісної породи в склад гідросуміші

Для розрахунку процесу дезінтеграції типової для умов Чорного моря гідратовмісної породи взяли:

- середня щільність гідратовмісної породи (р_{п0}) 1950 кг/м³;
- тиск високонапірного потоку робочої рідини (P_{p0}) 9,5 · МПа;
- щільність високонапірної робочої рідини ($ho_{
 m p0}$) 1050 кг/м³;
- щільність морської води ($\rho_{\rm B0}$) 1030 кг/м³;
- діаметр гідромоніторних насадок ($d_{\rm H0}$) 6 х 0,004 = 0,024 м;
- залягання гідратовмісної породи нижче морського дна (*H*_{п0}) 300 м;
- глибина моря ($H_{\rm B0}$) 800 м;
- потужність шару гідратовмісної породи *H*_{г0} 50 м;

 у гідромоніторах використовується конічна насадка, яка дозволяє підвищити швидкість потоку (кінетичну енергію); - коефіцієнт, який враховує структуру затопленого струменя (k_0) – 0,0625;

- втрати напору потоку у видобувній системі (ΔP_{p1}) 0,2 · МПа;
- втрати напору потоку у гідромоніторі (ΔP_{p2}) 0,5 · МПа;

– коефіцієнт зчеплення (C_0) і кут внутрішнього тертя породи (ϕ) (взято середнє значення для суглинків) $C_0 = 15000 \text{ Па}, \phi = 26^0$;

– об'ємна частка газогідрату в продуктивному пласті – 0,3.

Нормальне навантаження на шар породи, що руйнується визначається за формулою [169]:

$$\sigma = \rho_{e0}gH_{e0} + \rho_{n0}gH_{n0}$$
(2.1)
$$\sigma = 1030 \cdot 9.8 \cdot 800 + 1950 \cdot 9.8 \cdot 300 = 13.8 \text{ (MIIa)}.$$

Опір зсуву (т), який характеризує міцність гідратовмісної породи визначається за формулою:

$$\tau = c_0 + \sigma tg\phi$$
(2.3)
$$\tau = 15000 + 13.8 \cdot 10^6 \cdot 0.49 = 6.75 \cdot 10^6 (\Pi a).$$

Руйнування породи відбувається під впливом зусилля, не нижчого за опір зсуву. Отже, мінімальна питома сила удару високонапірного струменя (*P*_{p1}), для руйнування гідратовмісної породи:

$$P_{pl} \ge \tau \tag{2.4}$$

У результаті впливу на гідратовмісну породу високонапірним струменем питома ударна сила визначається за формулою:

$$P_{p1} = \frac{F_p}{S_p},\tag{2.5}$$

де S_p – площа перерізу руйнування, м²; F_p – сила удару струменя, Н.

Сила удару струменя по плоскій поверхні вибою свердловини F_p:

$$F_p = 10 \cdot \rho_{\rm B0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 - \cos 2\gamma) , \qquad (2.6)$$

де Q_p – витрата води, м³/с; v_p – середня швидкість високонапірного струменя, м/с; γ – кут між напрямом розтікання і віссю затопленого струменя, який утворюється після його виходу з насадки.

Значення даного кута визначається за формулою:

$$\gamma = \operatorname{arctg} (3, 4 \cdot k_0), \tag{2.7}$$

Звідси кут $\gamma \approx 12^{\circ}$.

Початкова швидкість високонапірного струменя (*v_p*) визначається за формулою:

$$v_p = \varphi \sqrt{\frac{2}{\rho_{p0}} P_{p2}},\tag{2.8}$$

де $P_{\rm p2}$ – тиск робочої рідин на вході до насадки, МПа; φ – коефіцієнт швидкості потоку конічної насадки, яка звужується (оскільки даний струмінь є затопленим, тому його швидкість знижується, $\varphi = 0,92$).

Тиск робочої рідини на вході насадки визначається за формулою:

$$P_{p2} = P_{p0} - \Delta P_{p1} + P_{B1} - \Delta P_{p2}$$

$$P_{p2} = 9.5 \cdot 10^{6} - 0.2 \cdot 10^{6} + 1030 \cdot 9.8 \cdot 300 - 0.5 \cdot 10^{6} = 11.8$$
(MIIa). (2.9)

Враховуючи тиск робочої рідини на вході насадки, визначимо початкову швидкість струменя робочої рідини після вильоту з насадки (*v_p*):

$$v_p = 0.92 \sqrt{\frac{2}{1050} 11.8 \cdot 10^6} = 138.09 \, (\text{m/c}).$$

Витрата робочої рідини (Q_p) для дезінтеграції гідратовмісної породи:

$$Q_p = v_p \mu \omega = 0.94 v_p \pi r^2 \tag{2.10}$$

де μ – коефіцієнт витрати струменя; ω – площа перерізу насадки, м².

$$Q_p = 0.94 \cdot 138.09 \cdot 3.14 \cdot 0.012^2 = 5.9 \cdot 10^{-2} \text{ (m}^3/\text{c}).$$

На виході з насадки швидкість струменя (v_p) становить 138,09 м/с і зберігається на початковій ділянці затопленого струменя. На початку основної ділянки струменя сила його удару (F_p) склала:

$$F_{p1} = 10 \cdot \rho_{p0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 - \cos 2\gamma)$$
(2.11)
$$F_{p1} = 10 \cdot 1050 \cdot 138,09 \cdot 5,9 \cdot 10^{-2} (1 - \cos 24) = 7350 \text{ (H)}.$$

Питома сила удару гідромоніторного струменя (*P*_{*p1*}) по породі на виході з насадки:

$$P_{p1} = \frac{F_{p1}}{S_{p1}} = \frac{7350}{4,52 \cdot 10^{-4}} = 16,3 \text{ (MIIa)}$$
(2.12)

Отже, вона суттєво перевищує опір зсуву гідратовмісної породи ($\tau = 6,75$ МПа).

Максимальна відстань від насадки до породи при якій відбуватиметься її дезінтеграція, визначається за формулою:

$$L_{\max} = \frac{(\rho_{p0}v_{p0}^2 - 0.29\tau)d_{H0}}{2k^1\tau},$$
(2.13)

де k^1 – коефіцієнт структури струменя:

$$k^{1} = \frac{1}{1/k_{0} - 10^{-6} \cdot b \cdot P_{\rm rc}} = 1/(1/0,0625 - 0,2 \cdot 3) = 0,065, \qquad (2.14)$$

де *b* – емпіричний коефіцієнт; *P*_{гс} – гідростатичний тиск. Тоді *L*_{max} складе:

$$L_{\max} = \frac{(1050 \cdot 138,09^2 - 0,29 \cdot 6,75 \cdot 10^6) \cdot 0,024}{2 \cdot 0,065 \cdot 6,75 \cdot 10^6} = 0,5 \quad (M).$$

Швидкість струменя на відстані 0,5 м від породи до насадки складе:

$$v_{p1} = \frac{0.96}{0.29 + \frac{k^1 L_{max}}{r}} v_{p0}$$
(2.15)

 $v_{\rm pl} = 0,96/(0,29 + (0,065 \cdot 0,15)/0,012) \cdot 138,1 = 44$ (m/c).

Однак, для підвищення ефективності запропонованої технології гідровидобутку газогідрату, вище обґрунтовано технічні рішення і механізм підтримання мінімальної відстані від зрізу гідромоніторних насадок до фронту руйнування. Теоретично дана відстань може підримуватись на рівні кількох сантиметрів. Для демонстрації можливостей технології в розрахунку відстань від зрізу насадок до породи (L_{p2}) прийняли на рівні 0,15 м.

У такому випадку швидкість струменя (v_{p2}) складатиме:

$$v_{p2} = \frac{0.96}{0.29 + \frac{k^{1}L_{p2}}{r}} v_{p0} = 0.96/(0.29 + (0.065 \cdot 0.15)/0.012) \cdot 138.1 = 131 \text{ (M/c)} (2.16)$$

Сила удару струменя по породі (Р_{Р3}) на відстані 0,15 м складе:

$$P_{p3} = \frac{F_{p2}}{S_{p2}} = \frac{10 \cdot \rho_{p0} \cdot v_p \cdot Q_p \cdot (1 - \cos 2\gamma)}{\pi r^2}$$
(2.17)
$$P_{p3} = \frac{10 \cdot 1050 \cdot 131 \cdot 0.054 \cdot (1 - \cos 2\gamma)}{4.52 \cdot 10^{-4}} = 14.2$$
(MIIa)

Продуктивність руйнування породи в процесі гідровидобутку (*P*_d):

$$P_{d} = \frac{B \cdot P_{p2} \cdot 10^{-5}}{g}$$
(2.18)
$$P_{d} = \frac{4,5 \cdot 11,8 \cdot 10^{6} \cdot 10^{-5}}{9,8} = 54,1 (кг/c), 194,7 (т/год),$$

де B – стала, що залежить від діаметра насадки, м²/с.

Питома витрата води на процес дезінтеграції гідратовмісної породи:

$$q_{\rm s} = Q/\Pi = \frac{5.9 \cdot 10^{-2}}{0.054} = 1.1 \,({\rm m}^3/{\rm T}).$$
 (2.19)

Враховуючи властивості гідратовмісної породи і параметри технології свердловинного гідровидобутку, прийняли витрату робочої рідини для її дезінтеграції на рівні 2 м³ на 1 м³ породи. Витрату гідромоніторів прийняли на рівні 3,6 м³/хв.

Сепарація гідросуміші у виробці.

Для розрахунку прийняли наступний склад гідратовмісної породи: пісок 38%, глина 32%, газогідрат 30%, щільність породи такого складу 1950 кг/м³. Оскільки для дезінтеграції 1 м³ такої породи витрачається 2 м³ води, густина отриманої гідросуміші (*ρ*) складе 1316 кг/м³ (об'єм 1 тони гідросуміші 0,513 м³).

Під дією сили тяжіння із гідросуміші протягом певного періоду часу певна частина породи буде осаджуватись, частина залишиться у зваженому стані. Діаметр найбільших частинок, що будуть залишатися у зваженому стані, визначимо за формулою [170]:

$$d_0 = \frac{6\tau_0}{g(\rho_{\pi} - \rho)} = (6 \cdot 0.2) / (9.8(2500 - 1316)) = 0.01 \text{ (MM)} (2.20)$$

де d_0 — діаметр найбільших частинок, що будуть залишатися у зваженому стані, м; τ – гранична напруга зсуву пульпи, Па; ρ_{π} – щільність частинок породи, кг/м³; ρ – щільність гідросуміші, кг/м³.

Отже, частинки діаметром менше за 0,01 мм не будуть випадати в осад.

Швидкість осідання породи (гідравлічну крупність) обчислюється за формулою Ріттенгера (для сферичних частинок) [170]:

$$u = \sqrt{\frac{4g}{3c}} \cdot \sqrt{\frac{d(\rho_n - \rho)}{\rho}}, \qquad (2.21)$$

де *с* – коефіцієнт опору руху, *с* = *f* (*Re*), враховує діаметр, шорсткість, властивості рідкої фази, швидкість обтікання частинки; *d* – діаметр кулеподібних частинок, м. Число Рейнольдса для ламінарного руху, при обтіканні кулеподібних поверхонь, має малі значення, Re < 1. Тоді залежність коефіцієнта *c* від критерію *Re* визначається згідно графіків представлених на рисунку. 2.8, де ψ – коефіцієнт сферичності (відношення площ поверхонь сфери та деякої частинки рівних об'ємів, для сфери $\psi = 1$).

Для частинок діаметром 0,01мм швидкість осідання складе 0,0001 м/с. Оскільки максимальний діаметр піщаної фракції породи близько 1 мм, максимальна швидкість осідання даної фракції складе 0,048 м/с (0,28 м/хв., при цьому прийняли діаметр виробки 6,0 м). Оскільки фракція породи діаметром більше 0,01 мм (фізичний пісок) складе близько 46% об'єму, із гідросуміші в осад її випаде 966 кг із розрахунку на 1 м³ дезінтегрованої гідратовмісної породи. Враховуючи це, густина гідросуміші, яка буде відбиратись із виробки у якості цільового продукту, складе 1120 кг/м³.



Рисунок 2.8 – Зміна коефіцієнта опору руху твердих частинок у ньютоновій рідині [170]

Таким чином, в склад гідросуміші в зоні руйнування буде переходити 1,66 м³/хв породи. У виробці об'єм вилученої породи буде заміщатись водою. Однак, в зоні гравітаційного осадження від неї в осад виділиться 0,72 м³/хв породи. Об'єм відібраної з виробки збагаченої на газогідрат гідросуміші відповідатиме витраті робочої рідини через гідромонітори (3,6 м³/хв.).

Відбір гідросуміші

При витраті робочої рідини 2 м³/хв на дезінтеграцію 1м³ породи (1,95 т, яка складалася із 38% об. піску, 32% об. глини і 30% об. газогідрату) відбудеться осадження 460 кг/м³ піщаної фракції породи та частини глинистої. У результаті 1 м³ відібраної гідросуміші міститиме 0,23 м³ твердої фази, в тому числі 44% глинистої фракції і 56% газогідрату. Середня густина твердої фази становитиме 1566 кг/м³. Відібрана із виробки гідросуміш (густиною 1120 кг/м³) у кількості 3,6 м³/хв надходитиме кільцевим простором, площею 0,0219 м², на морське дно для Трубопровідна подальшого розділення. лінія видобувної системи для транспортування гідросуміші буде складатись із двох ділянок (рис. 2.7) – горизонтальної (в межах виробки) та похилої з кутом нахилу близько 45° (в межах ділянки свердловини, пробуреної до продуктивного пласта). Усталений рух нестисливої рідини в трубопроводі описується рівняннями Бернуллі та збереження маси. Рівняння збереження маси для обох ділянок трубопровідної лінії має вигляд:

$$\rho v_1 S_1 = \rho v_2 S_2 = \rho v_3 S_3 = M, \qquad (2.22)$$

де ρ – густина пульпи, кг/м³; v_1 , v_2 , v_3 – швидкість течії пульпи трубопроводом на початку, в кінці горизонтальної та кінці похилої ділянки відповідно, м/с; S_1 , S_2 , S_3 – площі кільцевого перерізу на початку і кінці горизонтальної ділянки та кінці похилої ділянки відповідно, м².

Швидкість осідання в нерухомій гідросуміші глинистих фракцій, що залишилися, буде меншою за 0,001 м/с (відповідно до рівняння 2.21). Це не перевищує 5-6% швидкості руху потоку гідросуміші в трубопровідній системі. Тому турбулентний потік буде транспортувати глинисту фракцію без її осідання [171].

Газовий гідрат, маючи густину меншу за густину води потоку, також буде переноситись у зваженому стані. Усталена течія нестисливої рідини у трубопроводі описується рівнянням Бернуллі:

$$\left(\frac{\alpha_{\kappa} \cdot v_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} + z_1\right) - \left(\frac{\alpha_{\kappa} \cdot v_2^2}{2g} + \frac{p_2}{\rho g} + z_2\right) = H_{1-2},$$
(2.23)

де v_1 , v_2 – швидкість руху потоку рідини на початку і в кінці трубопровідної лінії, м/с; g – прискорення вільного падіння, м/с²; ρ – густина гідросуміші, кг/м³; p_1 , p_2 – тиск на початку і кінці трубопровідної лінії, Па; z – геометричний напор, м; H – втрати напору, м; α_{κ} – коефіцієнт Коріоліса.

Швидкість, густина потоку гідросуміші та площа кільцевого перерізу залишаються незмінними на обох ділянках трубопровідної системи. Тоді рівняння Бернуллі для горизонтальної ділянки довжиною *L*_{гор} матиме вигляд:

$$\frac{p_1 - p_2}{\rho g} = H_{1-2} = \lambda \frac{L_{20p} v^2}{2d_{\kappa i \pi} g}, \qquad d_{\kappa i \pi} = \sqrt{d_{306}^2 - D_{6H}^2}$$
(2.24)

Враховуючи, що $L_{cop} = 350$ м і швидкість потоку гідросуміші v = 2,7 м/с, визначаємо втрату напору H_{1-2} та тиску на кінці горизонтального трубопроводу:

1) число Рейнольдса:

$$Re = \frac{v \, d_{\kappa i \pi} \rho}{\mu} = \frac{v \sqrt{d_{306}^2 - D_{6H}^2} \, \rho}{\mu}$$
(2.25)
$$Re = \frac{2.7 \, \cdot \sqrt{0.2^2 - 0.11^2}}{15 \cdot 10^{-3}} \cdot 1306 = 29675$$

 оскільки число Рейнольдса *Re* > 2300, для обчислення коефіцієнта гідравлічного опору λ використаємо формулу Альтшуля:

$$\lambda = 0,11 \cdot \left(\frac{\Delta}{d_{\kappa i\pi}} + \frac{68}{Re}\right)^{0,25}$$
(2.26)

де Δ – абсолютна шорсткість трубопроводу.

$$\lambda = 0.11 \cdot \left(\frac{0.15}{167} + \frac{68}{29675}\right)^{0.25} = 0.024$$

3) втрата напору у горизонтальній ділянці H_{1-2} :

 H_{1-2}

$$H_{1-2} = \lambda \frac{L_{20p} v^2}{2d_{\kappa i \pi} g}$$
(2.27)
= $\frac{0,024 \cdot 350 \cdot 2,7^2}{2 \cdot 0,167 \cdot 9,8} = 20 \ (M)$

4) враховуючи, що тиск на початку горизонтального трубопроводу становить *P*₁ = 14,0 МПа і втрату напору 20,0 м, визначимо тиск на кінці горизонтальної ділянки: 1) відповідно до формули (2.24)

$$\frac{(p_1 - p_2) \cdot 98100}{\rho g} = H_{1-2} = \frac{(140 - p_2) \cdot 98100}{1306 \cdot 9.8} = 20,0$$
(M)

звідси *P*₂ = 13,7 МПа.

Враховуючи, що довжина похилої ділянки свердловини (L_{nox}) становить 550 м, швидкість потоку гідросуміші (v) – 2,7 м/с і тиск на початку (P_2) – 13,7МПа, втрата напору H_{2-3} на верхньому кінці похилої ділянки становитиме:

$$\frac{p_2 - p_3}{\rho g} + (z_2 - z_3) = H_{2-3} = \lambda \frac{L_{nox} v^2}{2d_{\kappa i \pi} g}, \qquad (2.28)$$

звідси

$$H_{2-3} = \frac{0,024 \cdot 550 \cdot 2,7^2}{2 \cdot 0,167 \cdot 9,8} = 30,6 \quad (M)$$

Враховуючи тиск на початку похилої ділянки і втрату напору (30,6 м), тиск на верхньому кінці похилої ділянки становитиме:

$$\frac{(p_2 - p_3) \cdot 98100}{\rho g} + (z_2 - z_3) = \frac{(137, 3 - p_3) \cdot 98100}{1306 \cdot 9, 8} + (0 - 350) = H_{2-3} = 30,6 \ (\text{\textit{m}});$$
$$p_3 = 8,73 \ (\text{M}\Pi\text{a}).$$

Зі свердловини гідросуміш у кількості 3,6 м³/хв подається до гравітаційного сепаратора 10 (рис. 2.2). Згідно закону збереження маси:

$$\rho V = M = const, \qquad (2.29)$$

де V – витрата гідросуміші, м³/с, ($V = 5,95 \cdot 10^{-2}$ м³/с).

Тоді швидкість гідросуміші становить:

$$v_0 = \frac{4V}{\pi 0,167} = 2,7 \text{ M/c}.$$

Приймемо, що сепаратор 10 (рис. 2.2) є горизонтальним, довжиною, 8,0 м і діаметром 3,5 м. Тоді швидкість гідросуміші у сепараторі складе:

$$v_1 = \frac{4V}{\pi \cdot 12,25} = 0,006 \text{ m/c}$$

Оскільки, швидкість потоку в сепараторі буде низькою, тому в розрахунках не враховувалась.

В основі процесу сепарації гідросуміші лежить відмінність щільності її компонентів (частинки газогідрату спливають; частинки газогідрату, агломеровані з частинками породи – зависають; порода осідає).

Таким чином, виходячи зі складу гідросуміші, що надходить до сепаратора, при початковому вмісті газогідрату 0,11 м³/м³, 0,1 м³/м³ спливатиме, а 0,01 м³/м³ у складі його агломерату з частиками породи залишиться у завислому стані.

При осаджені твердої фази на них діють:

- гравітаційні сили (*F*₁):

$$F_{1} = \frac{\pi d^{3}}{6} \left(\rho_{m} - \rho_{pi\partial} \right) g > 0, \qquad (2.30)$$

де *d* – діаметр твердої частинки (глинистої фракції породи);

– сили гідродинамічного опору середовища (F_2), де рухається частинка:

$$F_2 = C \; \frac{\pi d^2}{4} \; \rho_{pi\partial} \; \frac{v^2}{2}, \tag{2.31}$$

де С – коефіцієнт опору руху, c = f(Re); v – швидкість рівномірного падіння частинки у рідині, що перебуває у стані спокою.

У випадку, коли $F_1 = F_2$, частинки рівномірно падають на дно сепаратора. (Звідси випливає формула для визначення гідравлічної крупності частинок (2.21)).

Для розрахунку маси осаду на дні резервуару (сепаратора) площею *S*, який може осісти за час *t* (час руху полідисперсної зависі від входу в сепаратор і до виходу з нього), використовується формула [172]:

$$M = v S t C_{\kappa}, \tag{2.32}$$

де M – маса осаду, кг; C_{κ} - концентрація завислих частинок.

Гідравлічна крупність частинок глини діаметром в межах 0,005-0,001 мм, що залишились у відібраній із виробки гідросуміші визначається за формулою (2.21) і табличними даними (табл. 2.1) та графіком (рис. 2.10) [172].

Тип	D , мм	<i>V</i> , мм/с	Тип	D , MM	<i>V</i> , мм/с
частинок			частинок		
Пісок	1,0	100	Мул	0,05	17
Пісок	0,5	53	Мул	0,01	0,07
Пісок	0,1	6,9	Глина	0,0027	0,005
			Глина	0,001	0,0007

Таблиця 2.1 – Гідравлічна крупність завислих частинок породи



Рисунок 2.10 – Залежність гідравлічної крупності частинок породи (мм/с) від їх геометричних розмірів (мм).

Площа поверхні умовного дна даного сепаратора S становить 21 м², час осідання завислих частинок породи t визначається із врахуванням швидкості руху рідкої пульпи в сепараторі. Тоді концентрація зависів становить:

$$C_{\rm k} = 10080/75 = 134,4$$
 кг/м³.

На дно сепаратора осяде близько 0,5 кг глинистої фракції. Отже, основна її маса залишиться в складі гідросуміші.

Таким чином, у результаті процесу гравітаційної сепарації потік гідросуміші (3,6 м³/хв.) розділиться на три потоки з наступним вмістом твердої фази на 1 м³ породи: верхній (0,7 м³/хв.) – 170,0 кг газогідрату і 14,0 кг глинистої фракції; середній (2,6 м³/хв) – агломерат 9,6 кг газогідрату з породою та 25,0 кг глинистої фракції; нижній (0,3 м³/хв.) – 90,3 кг твердої фази (0,5 кг осаду та 89,8 кг завислої глинистої фракції).

Верхній потік – концентрат газогідрату трубопровідною лінією подається на видобувну платформу 17 (рис. 2.2). Для цього з верхньої частини сепаратора 10 за допомогою блоку 11 здійснюється відбір газогідрату. Однак, для запобігання закупорювання ліній вміст води в складі водогідратної суспензії повинен становити не менше 60% [173]. Тому, в струминному пристрої 12, розташованому на лінії подачі потоку *VII*, відібраний газогідрат змішується з частиною потоку попередньо очищеної води (потік *VI*).

Подача гідросуміші на видобувну платформу

До параметрів транспортування гідросуміші відносяться швидкість її руху V, втрати напору та діаметр трубопроводу. Приймемо режим її транспортування у вертикальному трубопроводі V \geq V_{кр}. Критична швидкість визначається за формулою [174]:

$$V_{\rm kp} = V^* + K \cdot \sqrt{a \, S \, g \, D} = 0,17 + \sqrt{0,05 \cdot 0,2 \cdot 9,8 \cdot 0,3} = 0,95, \quad (2.33)$$

де K – дослідна стала, K = 3,2; $a = (\rho_{zz} - \rho_{e})/\rho_{e}$ де ρ_{zz} , ρ_{e} – щільність газогідрату та води, відповідно; S – максимальна об'ємна концентрація, S = 0,2; D – діаметр трубопроводу, D = 3d = 296 мм, або D ≈ 300 мм; V^{*} – швидкість стисненого падіння твердих частинок.

 V^* обчислюється за формулою:

$$V^* = V(1-S)^2 \left(1 - \left(\frac{d_{\text{cep}}}{D}\right)^2\right) = 0.27(1-0.2)^2 \left(1 - \left(\frac{0.00835}{0.3}\right)^2\right) = 0.17 \text{ (M/c)} (2.34)$$

де V – робоча швидкість для діаметра трубопроводу D = 0,3 м:

$$V = \sqrt{\frac{\pi}{6}} agd_{\text{cep}} \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{3,14}{6}} \ 0,998 \cdot 9,8 \cdot 0,00835 \cdot \frac{1}{0,6} = 0,27 \text{ M/c}$$
(2.35)

де d_{cep} – середній розмір частинок газових гідратів, що переносяться потоком рідини, $d_{cep} = 0,00835$ м; λ – табличний коефіцієнт опору, $\lambda = 0,6$.

Витрата гідросуміші з газовими гідратами складає:

$$Q = \frac{U}{\rho_{zz}S} = 47016/(990 \cdot 0.2) = 235,6 \,\mathrm{m}^3$$
/год (2.36)

де U – витрата гідросуміші в процесі транспортування, кг/год.

Звідси, швидкість руху гідросуміші для обраного діаметру трубопроводу 0,3 м:

$$V_* = \frac{Q}{3600 \cdot \frac{\pi D^2}{4}} = \frac{235.6}{3600 \cdot 3.14 \cdot 0.3^2} = 0.94 \text{ (M/c)}$$
(2.37)

Втрати напору під час руху гідросуміші на вертикальній ділянці трубопроводу складуть [174]:

 $h = h_{\text{тер}} + h_{\text{стат}} = 0,99 + 0,012 = 1,002$ м.вод.ст/м,

де $h_{\text{тер}}$ – втрати на тертя під час руху гідросуміші, м.вод.ст./м;

$$h_{\text{тер}} = h_0(1 + a \cdot S) = 0,01(1 + 0,998 \cdot 0,2) = 1,012$$
 м.вод.ст./м;

 h_0 – втрати напору під час руху чистої води, м. вод. ст./м; $h_{\text{стат}}$ – втрати напору на подолання ваги транспортованої гідросуміші, м.вод.ст./м.

Загальні втрати напору під час руху вертикальною ділянкою трубопроводу:

 $H = h L = 1,012 \cdot 800 = 809,6$ м.вод.ст. = 7,9 МПа.

Дисоціація залишку газогідрату в гідросуміші

Збіднена на газогідрат гідросуміш (потік *III*) від сепаратора 10 насосом подається до блоку регазифікації газогідрату 15 (рис. 2.2). Даний блок являє собою дві вертикально розміщені труби, які закінчуються заповненою газом ємністю з переливною планкою. Завдяки даній ємності дана конструкція в морській воді підтримується у вертикальному положенні. Зверху до ємності приєднано трубопровід відбору газу (потік *VIII*). На ньому розміщено компресор 16 лінією всмоктування до блоку 15.

Плавлення газогідрату здійснюється у результаті зниження тиску у блокові 15 нижче гідратної рівноваги компресором 16 та за рахунок теплової енергії морської води, у результаті теплообміну через стінки апарату. До моменту виходу потоку із блоку регазифікації увесь гідрат дисоціює на газ і воду.

Інтенсивність виділення газу становитиме близько 13 м³/хв., або 18720 м³/добу. Із апарату 15 гідросуміш надходить до відцентрового сепаратора 11, де вона розділяється на концентрат породи і воду. Даний концентрат (потік *II*), після об'єднання із концентратом породного осаду із сепаратора 10, через нагнітальну свердловину 14 закачується у відпрацьовану виробку.

Газ, відібраний з блоку регенерації (потік *VIII*) компресором 16 компримується до тиску, вищого за рівноважний гідратоутворення і з потоком *VII* водогідратної суміші. Оскільки термобаричні параметри даного потоку також відповідають умовам гідратної рівноваги, відбувається зв'язування даного газу в склад гідрату. При цьому тепло процесу відводиться через ліфтову трубу морською водою. (В пункті 4.2 наведено математичне моделювання аналогічного процесу).

За умови транспортування і зберігання видобутого газогідрату без дисоціації, його підготовку на видобувній платформі пропонується здійснювати згідно технології, описаній в роботі [168]. Вона передбачає: сепарацію суміші, зв'язування залишку плівкової води у склад газогідрату при продуванні охолодженим газом, формування газогідрату у блоки, наморожування на поверхні блоків шару льоду. Підготовлений таким чином газогідрат придатний до транспортування і зберігання за атмосферного тиску і незначної від'ємної температури.

Відсепарована вода з незначною домішкою породи у кількості 2,13 м³/хв (потік *VI*) об'єднується з 1,47 м³/хв морської води підживлення (потік *XI*) і у вигляді високонапірного потоку подається на гідромонітори.

Враховуючи діаметр виробки і дані параметри процесі гідровидобутку, гідромоніторна система забезпечить просування фронту руйнування породи зі швидкістю 0,053 м/хв (76,3 м/добу) і її проходку при середній довжині 316 м (згідно схеми рис. 2.3) – 4,14 діб (99,4 ≈ 100 год). Із урахуванням податливості породи продуктивного пласта, буріння наступного горизонтального стовбура діаметром 0,35 м триватиме близько 10 – 12 годин. Проходка здійснюватиметься гідророзмивом породи насадками гідромоніторної системи в режимі буріння (рис. 2.6), тобто коли її крила притиснуті до осі і підключені тільки торцеві 2.4. форсунки. При досягненні відмітки вибою без зупинки підключаються форсунки на крилах гідромоніторної системи для розмиву виробки (рис. 2.7). Після її розширення відразу починається процес видобутку газогідрату. Отже, запропонована конструкція технологічного комплексу гідровидобутку передбачає стовбурів проведення операцій буріння горизонтальних циклічне i гідровидобутку без його переобладнання. Це дозволить йому тривалий час працювати в безперервному режимі, що надзвичайно важливо для підводних умов.

З урахуванням ремонтно-профілактичних робіт загальні витрати часу на розробку однієї виробки приймемо 5 діб (120 годин).

З однієї виробки буде вилучено газогідрату:

$$316,0.3,14.3,0^2.0,3 = 2679 (M^3),$$

де 0,3 – його частка в породі.

У результаті плавлення видобутого гідрату (в процесі споживання) буде отримано природного газу:

Отже, у перерахунку на газ продуктивність установки становитиме 85728 м³/добу. Враховуючи кількість горизонтальних стовбурів, які можна пробурити у

свердловині у даному секторі модельного покладу (7 ярусів по 25 стовбурів (рис 2.3)), зальний видобуток за період її експлуатації складе 75012000 млн м³ (≈ 75 млн м³) газу. Термін експлуатації – 875 діб (близько 29 місяців). Коефіцієнт вилучення газогідрату із урахуванням об'єму породи яку не було розбурено (рис 2.3) складе близько 70%.

Міжнародне енергетичне агентство надало прогноз собівартості газу гідратних родовищ до 2025 року на рівні до 4,7 – 8,6 доларів США за ММВtu [175,176]. У роботах [177, 178] на основі попередніх досліджень обґрунтовано економічний рівень видобутку природного газу із морських покладів газових гідратів на одну свердловину на рівні 50×10^4 м³/добу. Копд та ін. у роботі [179] дали оцінку економічно ефективного видобутку NGH в Південно-Китайському морі (Китай). Результати показують, що продуктивність однієї свердловини повинна досягати 2,3 × 10^4 м³/добу.

У роботі [180] Walsh та ін. (2009) наведено попередню економічну оцінку видобутку газу з газових гідратів. Згідно неї нижчою ціною на газ, яка уможливила б економічно життєздатний видобуток за відсутності супутнього газу є 10,6 дол. США/ MMBtu є, тоді як його наявність знизить дану оцінку до 6,62 дол. США/MMBtu.

У роботі [181] наведено техніко-економічне дослідження гіпотетичного газогідратного родовища у басейні Крішна-Годаварі біля східного узбережжя Індії згідно якого для досягнення собівартості видобутого газу на рівні 9 доларів США/ ММВtu продуктивність свердловини повинна становити 600 × 10⁴ м³/добу.

При ціни на трубопровідний газ наприкінці 2021 року на рівні 6,15 дол. США/ММВtu, газ, видобутий з газогідратних покладів, безумовно, є не конкурентоспроможним. У цьому сценарії середній економічний дебіт на свердловину повинен становити приблизно 12,96 - 29,6 × 10⁴ м³/добу [178].

Згідно оцінки науково-дослідного консорціуму МН21-S [182] економічної ефективності розробки газогідратного покладу, розташованого у жолобі Нанкай (Японія) при ціні імпортованого LNG на рівні 10 доларів США/ММВtu, можна досягти при дебіті на свердловину, не нижче 15 × 10⁴ м³/день. При цьому за даної ціни газу у роботі [183] показники рентабельного видобутку коливаються у

розрахунку 7,45 - 13,26 × 10⁴ м³/добу на свердловину, що є нижчим за оцінку [182]. Крім того при ціні LNG на рівні 18,93 дол. США/ММВtu розробка газових гідратів буде економічно ефективною при продуктивності одиничної свердловину на рівні 3,67-5,63 × 10⁴ м³/добу, а при ціні у 35,4 \$/MMBtu – лише 1,86 × 10⁴ м³/добу.

Таким чином, із урахуванням світової тенденції до подорожчання енергоносіїв, орієнтовна продуктивність видобувного комплексу видобування газогідрату за удосконаленою технологією гідровидобутку (85,7 тис м³/добу) відповідає прогнозним оцінкам рентабельного виробництва.

Отже, передбачається, що, запропонований технологічний комплекс дозволить здійснювати безперервний і енергоефективний технологічний процес видобутку газового гідрату із його покладів з прийнятною для промислового застосування продуктивністю.

Також слід зауважити, що наведені вище приклади оцінки рівня економічної ефективності розробки газогідратних покладів стосувались класичних методів (перш за все методу розгерметизації), які передбачають адаптацію (модернізацію) технологій і обладнання видобутку традиційних вуглеводнів. У той же час, розроблення інноваційних технологій і відповідних технологічних комплексів для їх реалізації можуть суттєво знизити собівартість видобутого газогідрату (газу).

2.3. Моделювання процесу дисоціації залишку газогідрату із гідросуміші у результаті зниження тиску і теплообміну із морською водою

В п. 2.1 обґрунтовано механізм свердловинного гідровидобутку газового гідрату шляхом псевдозрідження гідратовмісної породи, який включає переведення породи в гідросуміш, попередню сепарацію газогідрату із гідросуміші у виробці, його додаткову сепарацію у сепараторі на морському дні та підйом у складі максимально збагаченої на газогідрат гідросуміші на видобувну платформу. Проте, якась частина газогідрату залишиться у складі його агломерату із частинками породи. Оскільки його середня щільність буде проміжною між гідратом і осадом породи, в сепараторі 10 (рис. 2.2) він в складі гідросуміші виділиться у вигляді середнього потоку (потік III). В блокові 13 передбачена дисоціація залишку газогідрату в даній гідросуміші за рахунок теплової енергії морської води при тискові нижчому за рівноважний. При цьому система постійно перебуває в нерівноважних умовах. Оскільки, в склад даної гідросуміші входить газогідрат і порода, використання традиційних теплообмінників в технологічному процесі за їх участі є неприйнятним, у зв'язку з загрозою їх закупорювання. Тому дисоціацію залишку гідрату в даній гідросуміші доцільно здійснювати у апараті, що являє собою вертикальну трубу, що омивається морською водою для теплообміну з нею. Процес доцільно реалізувати на дні моря. А оскільки по завершенні дисоціації гідрату компоненти гідросуміші (породу і воду) необхідно повертати у виробку для утилізації, як робочий агент, і при цьому здійснювати відбір газу, апарат пропонується виготовити П-подібної форми із розширенням у верхній частині (як це схематично показано на рис. 2.2, позиція 13).

Для демонстрації принципової можливості реалізації даного процесу і оцінки необхідних розмірів даного блоку було здійснено його моделювання методом кінцевих елементів в програмі COMSOL Multiphysics. В процесі моделювання підібрано співвідношення довжини вертикальних труб (18 м) апарату, їх діаметру (0,6 м) і швидкості потоку для достатнього теплообміну з морською водою при плавленні газогідрату. Вихідними були дані розрахунку типового прикладу, наведені в п.2.2. Для моделювання вибрали найбільш критичний варіант, коли напрямок руху морської води співпадає з площиною, в якій лежать труби апарату.

Для спрощення моделювання процес дисоціації газового гідрату прийняли як стержень, що віддає тепло. Оскільки процес повинен завершитись у даному апараті, довжину стержня прийняли 16 м.

Початкові умови для морської води: $v_0 = 0.01 \frac{M}{c}$, $T_0 = 279$ K, рух ламінарний. Процес описується рівнянням: $\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pl + K] + F$; $\rho \nabla \cdot u = 0$ Початкові умови для потоку гідросуміші в трубі: $v_0 = 0.15 \frac{M}{c}$; $T_0 = 281$ K. Процес описується рівнянням: $\rho(u_2 \cdot \nabla)u_2 = \nabla \cdot [-2pl + K] + F$; $\rho \nabla \cdot u_2 = 0$ Теплообмін описується рівнянням: $\rho c_{\rho} u \cdot \nabla T + \nabla \cdot q = Q$; $q = -k\nabla T$. Початкові умови процесу теплообміну: температура гідросуміші (T_0) – 281K; щільність теплового потоку стержня (q) = 14903 Вт/м².

Результати моделювання представлено на рис. 2.8 – 2.9 Згідно графіка на рис. 2.9, ефективний теплообмін між блоком дисоціації газогідрату, де циркулює збіднена на газогідрат гідросуміш (потік *III*, рис. 2.2), і морською водою для повної дисоціації гідрату здійснюється при загальній довжині апарату 18 м на відмітці близько 16,6 м. Про закінчення процесу дисоціації на даній відмітці свідчить подальше зниження температури.



Рисунок 2.8 – Моделювання теплообміну між морською водою і гідросумішшю в процесі дисоціації газогідрату (потік III через апарат 15, рис. 2.2)

При цьому, кілька аномалій в інтервалі 6-12 м пов'язані із формою апарату і заданим напрямом морської течії. Незначний рівень підвищення температури

гідросуміші (порядку 0,25 °C), з одного боку пов'язаний з низькою концентрацією гідрату, а з іншого – свідчить про можливість регазифікації за необхідності у апараті із даною характеристикою більших об'ємів газогідрату. Таким чином, продемонстрована принципова можливість реалізації процесу дисоціації газогідрату за умови зниження тиску в системі нижче рівня гідратної рівноваги за рахунок низькопотенційної енергії морської води.



Рисунок 2.9 – Динаміка зміни температури потоку гідросуміші в процесі її руху через блок дисоціації газогідрату (потік ІІІ через апарат 15, рис. 2.2)

2.4. Обґрунтування варіанту розробки газогідратних покладів комбінуванням способу свердловинного гідровидобутку і теплового впливу

В п 2.1 обґрунтовано технологію розробки газогідратних покладів, яка передбачає видобуток безпосередньо газогідрату як цільового продукту. Однією із її переваг є те, що видобуток здійснюється без витрати енергії на фазовий перехід. Однак, на даний час газовидобувний комплекс не має реалізованих технологій поводження із газовими гідратами, як енергетичною сировиною (інфраструктури їх транспортування, зберігання, регазифікації). Тому, незважаючи на вищі

енерговитрати, протягом певного періоду, конкурентні переваги на ринку матимуть технології розробки газогідратних покладів, які в технологічному процесі передбачають дисоціацію газогідрату на газ і воду. Однак, при цьому не буде принциповим на якому етапі технологічного процесу до подачі газу у трубопровід вона відбувалась.

Оскільки типовими гідратовмісними структурами є відклади, в яких міститься близько 90% світових запасів газогідрату, а також, зважаючи на наведене в п. 2.1 обґрунтування, можна зробити висновок, що принцип псевдозрідження гідратовмісної породи на основі елементів свердловинного гідровидобутку найбільш повно задовольняє умови безперервної і ефективної експлуатації газогідратних покладів, незалежно від фазового стану видобутого цільового продукту (газогідрат чи газ). Так, продукцією запропонованою в п.2.1 технології розробки газогідратних покладів є підготовлений до транспортування і зберігання газогідрат.

Як показано вище, перевагами обґрунтованої в п. 2.1. технології є утворення гірничої виробки для реалізації ефективної сепарації гідросуміші, а також керована проводка горизонтальних свердловин та розширення їх до діаметру виробки для підвищення продуктивності і коефіцієнта вилучення газогідрату (до 70%). Тому дану технологію доцільно взяти як основу для удосконалення.

Принципово дане завдання можна реалізувати, організувавши введення разом із гідромоніторним струменем відповідної кількості теплової енергії. У той же час, як показано в п.1.3, тепловий метод впливу на гідратовмісний пласт, через значні витрати енергії, є малоефективним і його доцільно застосовувати як допоміжний для запобігання вторинного гідратоутворення. Проте, дана оцінка теплового методу стосувалась традиційних варіантів його реалізації коли, наприклад, після закачування в пласт теплоносія і досить тривалої витримки до моменту видобутку газу, спостерігається значне непродуктивне розсіювання енергії до оточуючої породи. Крім того, здебільшого розглядали варіант подачі теплоносія до колектора по свердловині значної довжини (на суші чи з поверхні моря), а отже додаткових енерговитрат. На додачу, виникали проблеми з винесенням породи, пов'язані з її розігрівом і плавленням газогідрату. У той же час, перевагами запропонованої в п. 2.1 технології є локалізація впливу в мінімальному об'ємі, прилеглому до фронту руйнування породи, і мінімальний (практично відсутній) період затримки між даним впливом і реакція на нього у вигляді вилучення гідросуміші. Крім того, поєднання процесів переведення породи у гідросуміш і введення теплової енергії є ідеальним способом її практично миттєвого прогрівання для дисоціації газогідрату. Тобто, варіант поєднання процесів гідровидобутку і теплового впливу на гідратовмісну породу дозволить нівелювати відомі недоліки останнього. Крім того, аналізуючи таку модифікацію технології можна зробити висновок, що завдяки можливості локалізації впливу на породу і низькій інерційності процесу, розсіювання теплової енергії в породу буде мінімальним.

На підтвердження цьому в п.2.3, наведено результати термодинамічного моделювання процесу теплообміну між свердловиною і породою в процесі розробки покладу даним способом.

Крім того, виходячи з властивостей газових гідратів і гідратовмісних порід, підвищення температури різко збільшує її податливість до розущільнення. У випадку введення тепла, у кількості, яка забезпечить дисоціацію газогідрату, а отже руйнування скелету даної осадової породи, витрати механічної енергії на переведення її у гідросуміш знизяться до мінімуму. При цьому, оптимальними параметрами робочого струменя буде узгодження його витрати з кількістю теплової енергії, необхідної для дисоціації газогідрату і нагріву відповідного об'єму породи.

На рисунку 2.10 представлено принципову схему адаптованого для видобутку газу технологічного процесу розробки газогідратних покладів способом свердловинного гідровидобутку у поєднанні з тепловим впливом на пласт.

Даний спосіб передбачає плавлення газогідрату в процесі гідровидобутку за рахунок енергії, привнесеної у свердловину робочою рідиною. Теплова енергія робочій рідині передається у підігрівачі 10. Причому, для запобігання втрат теплової енергії у результаті теплообміну із морською водою, передбачається його розміщення на морському дні. Оскільки у даному варіанті технологічного процесу тепловий вплив на породу підвищить її податливість до руйнування, необхідний тиск робочої рідини буде суттєво нижчим. Таким чином, частка теплової енергії, яка виділяється у результаті дисипації енергії струменя, буде незначною порівняно із необхідною для реалізації процесу. Тому в розрахунках нею знехтували.



Рисунок 2.10 – Принципова схема варіанту технологічного процесу розробки газогідратних покладів способом свердловинного гідровидобутку у поєднанні з тепловим впливом на пласт: 1 – виробка у пласті гідратовмісної породи; 2 – осад піщаної фракції породи; 3 – об'єм виробки, заповнений газом; 4 – гідросуміш породи; 5 – забірний пристрій; 6 – шарнірні елементи забірного пристрою 7 – блок гідромоніторів на штангах; 8 – свердловина; 9 – насос; 10 – блок підігріву робочої рідини; 11 – компресор; 12 – трифазний гравітаційний сепаратор; 13 – відцентровий сепаратор очистки води; 14 – рекуперативний теплообмінник; 15 видобувна платформа; потоки: І – газ і гідросуміш породи; ІІ – сирий газ; ІІІ – гідросуміш породи; IV – порода; V – робоча рідина; VI – газ на спалювання; VII – лінія відведення продуктів згорання; VIII – лінія подачі повітря; XI – підготовлений газ

Враховуючи вміст газу у газогідраті і газогідрату у породі, при подачі у виробку теплової енергії у кількості, що узгоджується з інтенсивністю руйнування відповідного об'єму породи і дисоціації газогідрату, об'єм виділеного газу, навіть за тиску у свердловині, буде суттєвим. У такому випадку результатом гравітаційного розділення гідросуміші буде утворення осаду породи і накопичення у склепінній частині виробки вільного газу. Між газом і осадом породи буде знаходитись суміш води і глинистої фракції породи. Додатково, окрім внесеної гідромоніторами, розрідження суміші буде за рахунок води виділеної при плавленні газогідрату. Відбір газу разом із гідросумішшю (потік *I*) відбувається через забірний пристрій 5, який у положенні відбору продукції підіймається (спливає) до склепіння виробки. При цьому в його верхні отвори надходить газ 3, в нижні – гідросуміш породи 4.

У результаті дисоціації газогідрату і виділення газу у виробці піднімається тиск. Крім того, тиск у виробці буде також підвищуватись у результаті надходження робочої рідини гідровидобутку. При підвищенні температури у виробці, наприклад до 16-18 °C, рівноважний тиск для газу, наприклад з 96-98% вмістом метану (типового для газогідратних покладів), становитиме понад 12-13 МПа. Отже, відбір продукції буде здійснюватись за рахунок надлишкового тиску, створюваного газом та робочою рідиною при тискові не вище 12 МПа. У забірний пристрій надходить газ і гідросуміш. Тому їх сумісний транспорт відбувається у режимі газліфту (потік I).

Газ і гідросуміш (потік *I*) надходить до трифазного сепаратора 12 і розділяється на осад породи (потік *IV*)), газ (потік *II*) та суміш води і глинистої фракції (потік *III*). Осад породи (потік *IV*) через свердловину закачується у відпрацьовану виробку, газ (потік *II*) надходить на платформу 15, а вода з глинистою фракцією породи (потік *III*) подається до сепаратора 13 для очищення (потік *IV*). Очищена вода у блокові 10 підігрівається до необхідного рівня і надходить на гідромонітори.

Теплова енергія для підігріву рідини отримується у результаті спалювання частини видобутого газу (близько 12 %). Для підтримання процесу горіння у підігрівачі 10 повітря подається по трубопроводу з поверхні моря (потік *VIII*). Продукти горіння (потік *VII*) від підігрівача 10 компресором 11 прокачуються через рекуперативний теплообмінник 14 в атмосферу, додатково підігріваючи перед цим потік видобутого газу (потік *II*) для попередження гідратоутворення. Компресор 11 розташовується на лінії між рекуперативним теплообмінником 14 і блоком підігріву 10. Компресор 11 по лінії всмоктування створює необхідне розрідження в зоні горіння газу блоку підігріву 10, забезпечуючи у результаті надходження кисню з поверхні по лінії *VIII*.

На початку проводки виробки 1 до сепаратора 12 із неї разом із газом відбирається основна частина породи. Це пов'язано з тим, що в цей період об'єм

виробки є обмеженим і її вміст піддається турбулентному перемішуванню струменями високого тиску. Це унеможливлює ефективне гравітаційне осадження твердої фракції.

Однак, після віддалення гідромоніторів від вибою виробки, сили гравітації перевищать дію затухаючих потоків гідросуміші і почнеться гравітаційне відділення більшої частини твердої фази та утворення стійкої газової шапки в склепінній частині. Після цього настає усталений режим відбору газорідинної суміші (потоку *I*).

Отже, запропонований метод вилучення газу із газогідратного покладу включає:

– розкриття гідратовмісної породи горизонтальними свердловинами;

– підігрів води на морському дні за рахунок енергії частини видобутого газу;

 дезінтеграцію газогідратного пласта починаючи від вибою і утворення виробки високонапірними струменями робочої рідини;

 дисоціація газогідрату в процесі гідровидобутку за рахунок теплової енергії, привнесеної у свердловину з робочою рідиною;

 накопичення газу у склепінні виробки і його відбір разом із збідненою на тверду фазу гідросумішшю.

Таким чином, особливістю запропонованого способу видобування газу із покладів газових гідратів є вироблення необхідної для його плавлення енергії безпосередньо на дні моря унаслідок спалювання частини газу. Таке рішення дозволить мінімізувати непродуктивні втрати теплової енергії у результаті теплообміну із морською водою. Крім того, локалізація тепломасообмінних процесів у незначному об'ємі фронту руйнування породи дозволить до мінімуму знизити втрати теплової енергії на нагрів оточуючої породи. Отже, даний спосіб дозволить реалізувати видобуток газу із покладів газогідрату без загрози вторинного гідратоутворення і критичного винесення породи.

2.5. Аналіз технології розробки газогідратних покладів способом свердловинного гідровидобутку з одночасним тепловим впливом

В п. 2.4 обґрунтовано варіант поєднання способу свердловинного гідровидобутку газогідрату і методу теплового впливу на гідратовмісну породу для видобутку природного газу. Причому плавлення газогідрату передбачається здійснювати безпосередньо в процесі псевдозрідження породи за рахунок теплової енергії, привнесеної зі струменем робочої рідини.

Попередній аналіз даної технології зроблено для умов морського родовища, прийнятого в п.2.2.: покрівля продуктивного пласта на глибині 300 м від поверхні дна, глибина моря 800 м, потужність продуктивного пласта 50 м, вміст газогідрату в породі 30% об., характеристика породи пласта є типовою для газогідратних відкладів [64, 69, 70].

Виходячи із обґрунтування технології свердловинного гідровидобутку газогідрату і варіанту її поєднання зі способом теплового впливу на поклад (п.2.1 і п.2.4, відповідно), принципова схема підземної частини видобувних комплексів обох варіантів технології і схема розміщення виробок у свердловині співпадають (рис. 2.2, 2.10). У той же час, відрізняються параметри гідровидобутку і процеси, які відбуваються у виробці, а також технологічна схема підготовки видобутої продукції.

Для розрахунку приймемо мольний склад газу, отриманий у результаті дисоціації газогідрату: метан – 97%, етан – 2,5%, пропан – 0,5%. Середній гідростатичний тиск в пласті 11,5 МПа, пластова температура 11°С. Для даного складу газу рівноважна температура гідратоутворення становить близько 16 °С Отже, рівень переохолодження газогідрату в покладі становить 5 °С.

Питома теплоємність гірських порід піску та глини складає 0,925 КДж/(кг ·K) і 1,36 КДж/(кг ·K) відповідно [184], газогідрату – 2,88 КДж/(кг ·K) [185]. Звідси об'ємна теплоємність гідратовмісної породи, згідно розрахунків, складе 2,7·10⁶ Дж/(м³·K), теплоємність води – 4,195·10⁶ Дж/(м³·K). На дисоціацію 1 кг газогідрату даного складу необхідно 540 кДж (або 540/0,9·1000 = 6·10⁸ (Дж/м³)) теплової енергії. Приймемо перегрів утвореної після дисоціації газогідрату

гідросуміші і газу в склепінні виробки для зменшення загроз вторинного гідратоутворення на рівні 2 °С. Отже, їх температура становитиме 18 °С.

Витрата теплової енергії:

1) на нагрів 1 м³ гідратовмісної породи від початкової до рівноважної гідратоутворення: (16-11)· 2,7·10⁶=1,35·10⁷ Дж/м³;

2) на дисоціацію газогідрату в 1 м³ породи при його вмісті 30% об.:

6·10⁸·0,3=1,8·10⁸ (Дж/м³);

у результаті дисоціації газогідрату виділиться 0,3 м³ води і 48 м³ н.у. (≈0,42 м³ в пластових умовах) газу на 1 м³ породи;

4) для нагріву суміші на 2 °С необхідно енергії:

 $2,7 \cdot 10^{6} \cdot 0,7 \cdot 2 + 0,3 \cdot 4,195 \cdot 10^{6} \cdot 2 + 48,0 \cdot 0,8 \cdot 2500 \cdot 2 = 6,49 \cdot 10^{6} (\mbox{$\sc m/m^3$});$

5) разом в процесі гідровидобутку на 1 м³ породи необхідно витратити енергії: $13,5 \cdot 10^6 + 180 \cdot 10^6 + 6,49 \cdot 10^6 = 200 \cdot 10^6$ Дж/м³.

Мінімальний об'єм робочої рідини для псевдозрідження 1 м³ гідратовмісної породи приймемо аналогічно варіанту методу без дисоціації газогідрату – 2,0 м³. При цьому його температура для плавлення газогідрату повинна становити:

 $200.10^{6}/(4,195.10^{6}.2,0) + 18 = 41.8 \approx 42 \text{ °C}$

Витрату гідромоніторів приймемо на рівні 3 м³/хв. Тоді за хвилину у склад гідросуміші перейде 1,5 м³ породи. При цьому дисоціюватиме 0,5 м³ газогідрату. У результаті виділиться газу 80 м³ н.у. і 0,44 м³ води. При тиску у виробці на рівні 11,5 МПа він займатиме об'єм близько 0,7 м³.

У зоні гравітаційного осадження із гідросуміші в осад відділятиметься 0,75 м³/хв породи. Відповідно до матеріального балансу процесу, із виробки відбиратиметься 0,7 м³ газу (при тискові виробки) і 3,69 м³/хв гідросуміші. Гідросуміш матиме у своєму складі 3,44 м³ води і 0,25 м³ породи, переважно глинистої фракції.

За такої інтенсивності гідровидобутку і діаметра виробки тривалість часу проходки при її довжині 316 м складе близько 100 годин. Повний цикл робіт з розрахунку на одну виробку приймемо 120 годин.

Тоді з однієї виробки буде вилучено газу:

 $316,0.3,14.3,0^2.0,3.160 = 428648 (M^3 H.y.)$

Для цього у виробку необхідно підвести теплової енергії:

316,0·3,14 · 3,0² ·200·10⁶ = 1786032 (МДж)

Для її отримання витрата газу, виходячи із його теплотвірної здатності і ККД блоку нагріву, складе:

1786032·10⁶/(38,26·10⁶· 0,9) = 51868 (м³н.у.) або 12,1% від видобутого.

Дебіт свердловини із урахуванням втрати газу на підігрів гідросуміші складе 75373 м³/добу.

За час експлуатації свердловини (875 діб, близько 29 місяців) видобуток складе близько 65,9 млн.м³ газу. Коефіцієнт вилучення газу (газогідрату) із покладу складе близько 70%.

Для уточнення необхідної температури нагріву теплоносія (робочої рідини) із урахуванням можливих втрат енергії у результаті теплообміну з породою і між матеріальними потоками у видобувному обладнанні свердловини в програмі COMSOL Multiphysics було здійснене моделювання даного процесу.

Моделювалась колона видобувного комплексу малого діаметру у положенні її максимального вилучення в процесі бурінні (350 м) у двох варіантах: 1) труба подачі високонапірного потоку без термоізоляції, 2) труба подачі високонапірного потоку вкрита термоізоляцією. Вихідними даними для моделювання були геометрія видобувного комплексу і параметри технологічного процесу гідровидобутку, описані в п. 2.2, а також наведені вище параметри його модифікації у варіанті видобутку газу.

Вихідні дані для моделювання: внутрішні діаметр колони видобувної системи – 0,2 м (рис. 2.5), внутрішній діаметр високонапірної лінії 0,06 м, товщина теплоізоляції – 0,015 м, площа кільцевого простору при відсутності термоізоляції – 0,0263 м, площа кільцевого простору при наявності термоізоляції – 0,0219 м, температура породи – 11°C, температура робочої рідини на грідомоніторах 42 °C, витрата робочої рідини – 3,0 м³/хв, швидкість робочої рідини – 17,6 м/с, температура гідросуміші 18 °C, витрата потоку у кільцевому просторі – 4,39 м³/хв. (3,69 м³/хв гідросуміші і 0,7 м³/хв. газ), швидкість потоку у кільцевому просторі за відсутності термоізоляції високонапірної лінії – 2,77 м/с, швидкість потоку у кільцевому просторі за

Результати моделювання представлено на рис. 2.11-2.16.



Рисунок 2.11 – Динаміка теплообміну в процесі гідровидобутку між матеріальними потоками колони видобувної системи і породою при відсутності термоізоляції високонапірної лінії подачі робочої рідини (на початку колони)



Рисунок 2.12 – Динаміка теплообміну в процесі гідровидобутку між матеріальними потоками колони видобувної системи і породою при відсутності термоізоляції високонапірної лінії подачі робочої рідини (середина колони)



Рисунок 2.13 – Динаміка теплообміну в процесі гідровидобутку між матеріальними потоками колони видобувної системи і породою при відсутності термоізоляції високонапірної лінії подачі робочої рідини (кінець колони)



Рисунок 2.14 — Динаміка зміни температури робочої рідини в лінії подачі до гідромоніторів без її термоізоляції



Рисунок 2.15 – Динаміка зміни температури відібраного із виробки потоку в процесі його руху колоною видобувної системи при відсутності термоізоляції лінії подачі робочої рідини



Рисунок 2.16 – Динаміка теплообміну в процесі гідровидобутку між матеріальними потоками колони видобувної системи і породою при наявності термоізоляції високонапірної лінії подачі робочої рідини

105



Рисунок 2.16 – Динаміка теплообміну в процесі гідровидобутку між матеріальними потоками колони (її ділянок) видобувної системи і породою при наявності термоізоляції високонапірної лінії подачі робочої рідини: а – початок колони; б – середина колони; в – кінець колони



Рисунок 2.17 – Динаміка зміни температури робочого потоку в процесі його подачі термоізольованою лінією до гідромоніторів

106



Рисунок 2.18 – Динаміка зміни температури відібраного із виробки потоку в процесі його руху колоною видобувної системи при наявності термоізоляції лінії подачі робочої рідини

Отже, за результатами моделювання встановлено, що при відсутності термоізоляції лінії подачі високонапірної робочої рідини спостерігаються непродуктивні втрати теплової енергії в процесі теплообміну з гідросумішшю і породою. Для підтримання необхідної температури робочої рідини на гідромоніторах (42 °C) її початкова температура при подачі до видобувної системи повинна становити не менше 58°C. У той же час, термоізоляція даної лінії товщиною 15 мм дозволяє кардинально знизити втрати енергії робочої рідини у результаті теплообміну (падіння температури склало соті градуса) (рис. 2.17)).

Таким чином, незважаючи на додаткові витрати на отримання теплової енергії (близько 12,1% видобутого газу), у випадку затребуваності безпосередньо газу, як цільового продукту, запропонована комбінована технологія, завдяки можливості організації стабільного довготривалого видобутку і керованості процесом, має перспективи промислового впровадження.

2.6. Висновки до розділу II

1. Обґрунтовано механізм взаємодії затоплених високонапірних струменів робочої рідини на газогідрат в складі породи. Обґрунтовано механізм видобутку газового гідрату із гідратовмісної породи без витрати теплової енергії на плавлення, шляхом забезпечення умов локальної перекристалізації для руйнування його агломерату з породою і подальшої гравітаційної сепарації.

2. Запропоновано принцип і обґрунтовано механізм енергоефективного псевдозрідження гідратовмістної породи і початкової сепарації газогідрату, який, за умови підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і фронтом руйнування, передбачає: дезінтеграцію породи високонапірним струменем; часткову дисоціацію газогідрату за рахунок теплоти дисипації енергії струменя і вивільнення у результаті цього породних включень; повторне гідратоутворення після виходу газу із зони перегріву, але без агломерації з породою.

3. Запропоновано принцип і обґрунтовано механізм геотехнологічного процесу підземної сепарації газогідрату із гідросуміші, отриманої у результаті псевдозрідження гідратовмістної породи при розробці покладів газових гідратів, що передбачає утворення в процесі гідровидобутку гірничої виробки, гравітаційне розділення в ній гідросуміші на осад породи і концентрат газогідрату та його відбір із зони концентрування.

4. Розроблено і обґрунтовано спосіб розробки газогідратних покладів який передбачає видобуток у якості цільового продукту газогідрату без витрати енергії на його дисоціацію. При цьому процеси перекристалізації газогідрату в зоні фронту руйнування породи, які сприяють її дезінтеграції і відділенню від неї газогідрату, передбачається здійснювати за рахунок теплоти дисипації енергії струменя та енергії морської води.

Спосіб передбачає:

– псевдозрідження гідратовмісної породи високонапірними струменями;

- попередню сепарацію газогідрату у виробці;
- остаточну сепарацію газогідрату на морському дні і подачу на платформу;
– дисоціацію залишку газогідрату у гідросуміші в нерівноважних умовах;

– підготовку газогідрату для транспортування і зберігання.

При цьому підвищення ефективності розробки газогідратних покладів за даною технологією передбачається за рахунок:

1) утворення в процесі гідровидобутку тимчасової гірничої виробки, що дозволяє здійснювати безпосередньо у ній гравітаційну сепарацію (концентрування) газогідрату із гідросуміші, а отже максимально знизити непродуктивні витрати у результаті максимального зменшення об'єму цільового продукту (збагаченої на газогідрат гідросуміші) що підлягає вилученню;

2) керована проводка стовбура горизонтальної ділянки свердловини мінімального діаметра та розбурювання його до необхідного діаметру виробки (порядку метрів) при просуванні породоруйнівного обладнання у зворотному напрямку, що дозволить досягти максимального вилучення газогідрату;

 реалізація технічних рішень, які забезпечують постійне підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і породою, що забезпечує максимально ефективне використання енергії затопленого струменя.

5. Орієнтовна продуктивність розробки типового газогідратного покладу запропонованим способом відповідає прогнозним оцінкам рентабельного виробництва (у перерахунку на газ близько 86 тис м³/добу). За період експлуатації свердловини (29 місяців) видобуток складе близько 75 млн м³ газу при коефіцієнті вилучення близько 70%.

6. Здійснено комп'ютерне моделювання процесу дисоціації газогідрату у збідненій на газогідрат гідросуміші у результаті теплообміну з морською водою при тискові нижче рівноважного гідратоутворення. Продемонстровано принципову можливість реалізації даного процесу.

7. Розроблено спосіб видобування газу із покладів газових гідратів, який передбачає поєднання елементів свердловинного гідровидобутку і теплового впливу на продуктивний пласт. Згідно розрахунку, за час експлуатації свердловиною типового покладу (29 місяців) видобуток складе близько 65,9 млн.м³ газу. Запропонована технологія, незважаючи на додаткові витрати на

отримання теплової енергії (близько 12,1% видобутого газу), завдяки можливості організації стабільного довготривалого видобутку і керованості процесом, має перспективи промислового впровадження.

8. Для встановлення температури нагріву робочої рідини здійснено комп'ютерне моделювання процесів теплообміну між породою і матеріальними потоками у видобувному обладнанні запропонованого комбінованого способу гідровидобутку і теплового впливу на породу.

9. Аналіз технологічних операцій і процесів свердловинного гідровидобутку показав доцільність упровадження його основних принципів при розробці морських покладів газогідрату. Запропоновані технологічні рішення відповідають існуючому рівню технологій, а отже прийнятні до впровадження.

Розділ III. РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДИКИ ОПЕРАТИВНОГО ВСТАНОВЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОВТОРНОГО ГІДРАТОУТВОРЕННЯ В ПЛАСТОВИХ СИСТЕМАХ ГАЗОГІДРАТНИХ РОДОВИЩ

3.1. Обгрунтування необхідності оперативного контролю параметрів гідратоутворення

Зміна параметрів технологічного процесу потребує відповідного реагування. Особливо це стосується заходів для попередження гідратоутворення. У такому випадку існує необхідність постійного і оперативного моніторингу параметрів гідратоутворення пластових систем. Враховуючи властивості техногенних і природних газових гідратів, а також умови залягання і параметри гідратовмісних порід, це, насамперед, стосується технологічного процесу видобування газу із морських газогідратних покладів. Крім того, з огляду на специфічні умови оточуючого морського середовища, які обумовлюють складність і затратність проведення операцій обслуговування технологічного обладнання, а також більш жорсткі екологічні вимоги, оперативний моніторинг параметрів гідратоутворення на всіх ланках технологічного ланцюга і, перш за все, на етапах досліднопромислового випробування та впровадження інноваційних технологічних рішень для морських родовищ вуглеводнів є особливо актуальним.

Виходячи із аналізу запропонованої в Розділі II технології розробки газогідратних покладів, практично всі можливі чинники, які можуть знизити достовірність моделювання параметрів гідратоутворення будуть «проявляти» себе в даному технологічному процесі, починаючи від продуктивного пласта і закінчуючи підготовкою отриманого газу.

Поряд з тим, у багатьох випадках термобаричні параметри процесів значної частини технологічного ланцюга видобутку вуглеводнів лежать у вузькому інтервалі рівноважних умов гідратоутворення. Тому, їх незначне відхилення може призводити до дисоціації газогідрату чи його повторного утворення. Перш за все, це стосується технологій розробки газогідратних покладів і особливо тих проектів, які передбачають мінімальний перегрів газогідрату в процесі його дисоціації або

здійснення даної операції уже після вилучення гідрату із покладу. Саме до такого типу відноситься технологія, заснована на принципі псевдозрідження газогідрату способом свердловинного гідровидобутку, варіанти удосконалення якої представлено в Розділі II.

Виходячи з цього, дана технологія неодмінно потребує супроводу у вигляді оперативного лабораторного моніторингу параметрів гідратоутворення всього технологічного ланцюга. Проте, значна тривалість процесу встановлення рівноважних параметрів гідратоутворення пластових систем не дозволяє зробити цього за традиційними методиками.

Крім того, запропоновані в Розділі II варіанти технології розробки газогідратних покладів передбачають інтенсивну зміну параметрів процесу в технологічній лінії. Це ніяким чином не дозволяє системі досягти стану рівноваги (оскільки швидкість потоку не перевищуватиме 10 м/с).

У той же час, призначення обладнання контролю за процесом полягає у максимально достовірному і оперативному прогнозуванні й інформуванні поведінки системи у будь-якій точці технологічної лінії при зміні параметрів у можливому діапазоні. Виходячи з цього, традиційні методики встановлення рівноважних параметрів у даному випадку неприйнятні не тільки з точки зору швидкості проведення досліджень (кожне триває до кількох діб), а і з точки зору самого їх принципу. Класичні методики передбачають фіксацію рівноважних параметрів у момент досягнення системою рівноваги. У даному випадку необхідно оцінити поведінку системи (потоку свердловинної продукції) протягом відносно короткого проміжку часу її руху технологічною лінією за умови, що вона гарантовано знаходиться в нерівноважному стані і не зможе його досягти при зміні параметрів протягом часу її знаходження в технологічному процесі.

Як показано в Розділі I, результатом прояву ефекту пам'яті води є суттєва розбіжність результатів експериментальних досліджень. Однак, виходячи з аналізу параметрів запропонованого технологічного процесу розробки газогідратних покладів способом свердловинного гідровидобутку, основна маса води в складі свердловинної продукції, яка утворилась у результаті дисоціації газового гідрату безпосередньо у виробці або в технологічній лінії, нагрівається до температури не вище 18-20 °C, тобто значно нижчої за температуру руйнування структур, що обумовлюють її пам'ять (близько 30°C [36-39]). Крім того, разом з водою з виробки виноситься диспергована в ній глиниста фракція породи. Як відомо, будь-які домішки у воді можуть виконувати роль центрів кристалізації газогідрату. Враховуючи розміри частинок глини та їх концентрацію у воді вважатимемо, що зародки кристалізації будуть у достатній кількості у всій рідкій фазі технологічної лінії процесу.

Таким чином, індукційний період, при повторному гідратоутворенні, в такій системі буде відсутній або його тривалість буде незначною. Враховуючи, що в представленій технології пластова система буде постійно знаходитись в <u>ii</u> відтворенні нерівноважному стані, лабораторному при В ході експериментальних досліджень немає необхідності у тривалих витримках перед фіксацією параметрів гідратоутворення. Крім того, враховуючи інтенсивну зміну термобаричних параметрів системи в технологічному процесі пропонованої технології, методикою лабораторного дослідження, для скорочення його тривалості, доцільно передбачити швидку їх зміну (наприклад зі швидкістю в межах 0,1 - 0,3 °С/хв).

Досліджуваними параметрами, що будуть використані під час керування технологічним процесом, повинні бути термобаричні параметри повторної масової кристалізації газогідрату і тривалість її затримки, а також параметри і швидкість дисоціації газогідрату.

Як випливає із запропонованої в Розділі II технології, видобута зі свердловини гідросуміш міститиме певну кількість газогідрату у вигляді окремих частинок починаючи від мікрокристалів. Така суміш легко прокачується технологічною лінією і не створює проблем в технологічному процесі. Але через деякий час, після зміни термобаричних параметрів, може відбуватись укрупнення кристалів шляхом їх росту і/або коагуляції. Отже, методика досліджень повинна передбачати фіксацію термобаричних параметрів на момент початку укрупнення кристалів. Найбільш ефективним і доступним способом фіксації геометричних параметрів досліджуваного об'єкту є візуальний. Крім того, враховуючи, що в рідині вже може бути присутня тверда фаза газогідрату, зміна тиску і температури в процесі дослідження не може бути надійними ознаками початку процесу.

Таким чином, принциповим підходом до реалізації методики оперативного лабораторного контролю процесу розробки газогідратних покладів, шляхом псевдозрідження газогідрату способом свердловинного гідровидобутку, є встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластовій системі (продукції свердловин) в нерівноважних умовах протягом короткого проміжку часу (порядку хвилин).

3.2. Обґрунтування принципової схеми лабораторної установки

3.2.1. Оптична система

На даний час найрізноманітніші явища і процеси можна досліджувати за допомогою методів мікроскопії, об'єднаних з технологіями фіксації та обробки зображень. Дана технологія дозволяє фіксувати більш ранні стадії процесів. Тому, зафіксовані у момент візуальної ідентифікації процесу (у даному випадку гідратоутворення чи дисоціації), термобаричні параметри будуть максимально точними, навіть при використанні бюджетного лабораторного обладнання. При цьому, застосування налаштувань систем мікроскопії і обробки зображень можуть додатково підвищити інформативність отриманих результатів досліджень. Таким чином, метод візуального контролю за зразком доцільно використати у якості основного джерела інформації в методиці дослідження процесу повторної кристалізації газогідрату пластових систем при розробці морських родовищ газових гідратів.

Використання в оптичній системі лабораторної установки мікроскопа передбачає дослідження незначного за розміром об'єкта чи об'єму реактора. Виходячи з цього, реактор лабораторної установки може бути мінімального розміру. Перевагою таких реакторів є незначні розміри досліджуваних зразків, менша інерційність при нагріванні і охолодженні, менша потужність і габарити периферійного обладнання.

Також, для якісного і ефективного візуального контролю процесів утворення і дисоціації газових гідратів, важливим елементом реактора лабораторної установки є система його освітлення. Необхідно передбачити таке розташування джерел світла і, відповідно, напрямків освітлення, щоб прозорі і безбарвні кристали гідрату «проявлялись» на отриманих зображеннях максимально чітко.

3.2.2 Перемішування вмісту реактора

Як показано вище, процес гідратоутворення переважно відбувається на міжфазній поверхні «вода-газ». Реактори більшості лабораторних установок для вивчення процесів гідратоутворення/дисоціації обладнані різного типу мішалками. Використання мікроскопії для отримання візуальної інформації обумовлює дослідження малооб'ємних зразків, а отже використання реакторів малого розміру. У той же час, обґрунтована вище доцільність використання ректора малого об'єму потребує аналізу і оптимізації системи перемішування. Як відомо, інтенсифікація процесу гідратоутворення передбачає створення максимального міжфазного контакту «газ-рідина». При цьому з технічної точки зору немає жодних проблем використання в міні-реакторах мішалок будь-якого типу. Наприклад, ефективного контактування фаз можна досягти в процесі інтенсивного барботування газу крізь шар рідини.

Суть барботування полягає у тому, що бульбашки газу, відірвавшись від барботажного пристрою, виштовхуються на поверхню більш щільною рідиною. При цьому, рухаючись через шар рідини вони спричиняють її турбулентне перемішування, а отже – відносно розвинену міжфазну взаємодію. На виході із рідини бульбашка переборює сили взаємодії поверхневого шару на міжфазному контакті, спричиняючи короткотривале збурення.

Крім того, сам процес зростання окремої бульбашки на отворі барботажного пристрою фактично є процесом перемішування у масштабі оточуючої бульбашку рідини, оскільки передбачає поступове зростання площі міжфазного контакту.

Таким чином, періодичний процес зародження бульбашки на отворі одиничного капіляра, збільшення її розміру (а отже площі міжфазного контакту), відрив після досягнення критичного розміру, рух через шар рідини і збурення у момент прориву контакту «рідина – газ» можна розглядати як процес перемішування локального об'єму рідини в реакторі міні-мішалкою барботажного типу.

У той же час, склад газової фази в реакторі в процесі утворення або дисоціації газогідрату буде змінюватися. В роботі [48] показано монотонне збільшення фракції метану та зменшення фракцій етану та пропану під час кожної операції. Тоді додатковий позитивний ефект барботування газу в ході експерименту (якщо газ надходить ззовні, а не циркулює в системі) полягає у тому, що кожна нова його бульбашка – це порція газу, склад якого не зазнав попередніх змін у результаті вибіркового розчинення чи гідратоутворення.

Отже, згідно наведених вище обґрунтувань, у конструкції лабораторної установки для оперативного встановлення параметрів повторного техногенного гідратоутворення в пластових системах доцільно передбачити:

– реактор малого об'єму (і досліджуваних зразків);

 оптичну систему на основі мікроскопа для отримання зображень досліджуваних об'єктів у якості джерела інформації;

 – систему для організації контрольованої циркуляції досліджуваного газу через об'єм реактора в процесі дослідження;

– пристрій для барботажного перемішування вмісту реактора.

При використанні в складі оптичної системи мікроскопа для візуальної фіксації ознак вторинного гідратоутворення, найбільш інформативними і зручними для налаштування об'єктами контролю будуть бульбашки газу і область на поверхні рідини в реакторі, крізь яку дані бульбашки прориваються. Причому, для зручності налаштування мікроскопа, об'єкт повинен знаходитись у безпосередній близькості від спостережного вікна. Оскільки перші кристали газогідрату можуть формуватись як на бульбашці що росте, так і на поверхні рідини в реакторі, в полі зору мікроскопа повинна знаходитись вся картина процесу. Тому реактор доцільно розмістити таким чином, щоб площина контакту «рідина – газ» ділина приблизно навпіл оглядове вікно. (У варіанті ректора циліндричної форми із торцевим оглядовим вікном – орієнтувати у положенні, близькому до горизонтального.)

Конструктивно повільне барботування газу і можливість візуального контролю за процесами на поверхні бульбашок та місцем їх виходу пропонується реалізувати за допомогою одиночного капіляра, зануреного в рідину біля оглядового вікна. Причому, для зручності затримки бульбашки в процесі досліджень, на зрізі капіляра пропонується заглушити його нижній отвір і вирізати овальний отвір збоку. При цьому розмісти капіляр пропонується нижче рівня рідини в реакторі під кутом 20 – 30° до горизонталі, отвором вниз (рис. 3.1). Бульбашка формується унаслідок надчутливого зрівноваження сил поверхневого натягу, тиску стовпа рідини і тиску газу в капілярі при мінімальній подачі газу через вентиль тонкого налаштування.



Рисунок 3.1 – Формування бульбашки газу на отворі капіляра, зануреного в рідину (фото автора в процесі досліджень)

Оскільки, згідно пропонованої методики, утворення твердої фази фіксується саме в цьому мікрооб'ємі (який орієнтовно становить 3-5 мл), даний спосіб перемішування буде цілком достатнім для наближення концентрації молекул газу в рідині в процесі зміни параметрів експерименту до рівноважної. Згідно результатів попередніх досліджень, періодичність барботажу бульбашок для організації ефективного розчинення газу у результаті створення міжфазного контакту і перемішування об'єму рідини в зоні дослідження і передбачається в межах 0,5-3 бульбашки за хвилину.

3.2.3. Особливості використання роторної мішалки

Класичну роторну мішалку в конструкції реакторного блоку лабораторної установки доцільно використати у якості допоміжного пристрою, наприклад, періодичної дії для забезпечення ефективного розчинення газу у об'ємі всього досліджуваного зразка. Тобто, не перешкоджаючи основному процесу дослідження, відповідно до методики, контролювати ефективність масообмінних процесів мікробарботажу шляхом періодичного включення. При цьому, лопаті мішалки повинні здійснювати ефективний барботаж бульбашок газу в рідину і їх диспергування.

В ході аналізу попередніх лабораторних досліджень по вибору максимально ефективного способу перемішування вмісту реактора, кращий результат в процесах розчинення газу і гідратоутворення, які фіксувались підвищенням температури і зниженням тиску в реакторі, зафіксовано у варіанті горизонтального розташування вісі мішалки (дещо нижче рівня рідини в реакторі. Одночасно в ході попередніх досліджень розроблено конструкцію ротора мішалки, яка задовольняє дані вимоги (рис. 3.2).



Рисунок 3.2 – Ротор механічної мішалки

У такому положенні (горизонтальному) лопаті розробленого ротора мішалки при обертанні частину шляху рухаються в газовій фазі, потім, розрізаючи поверхню рідини, захоплюють за собою значний об'єм газу і диспергують його до розмірів мікробульбашок. На виході з рідини лопаті мішалки підхоплюють за собою частину рідини і диспергують її. У результаті, практично відразу після включення мішалки (навіть в межах 1 с) досліджуваний зразок перетворюється на спінену масу, яка заповнює практично увесь об'єм реактора. Після відключення мішалки пінна структура зразка тримається до 3-5 с (залежно від в'язкості рідкої фази). Це дозволяє досить швидко (в межах 3-6 с.) забезпечити розчинення газу в зразкові і максимально наблизити систему до рівноваги. Так, наприклад, для досягнення рівноваги після підйому тиску в реакторі на 2-5 МПа достатньо трьох увімкнень мішалки на 3-4 с з інтервалом у 5 с. При четвертому увімкненні підвищення температури вже не фіксується. Положення ротора мішалки в реакторі та вигляд досліджуваного зразка під час роботи мішалки і після її зупинки представлено на рис. 3.3.



Рисунок 3.3 — Положення ротора мішалки в реакторі (а) та вигляд досліджуваного зразка під час роботи мішалки (б) і після її зупинки (в) (фото автора в процесі досліджень)

Умова горизонтального розміщення реактора і вісі ротора мішалки, паралельно площині контакту «газ – рідина», співпадає із обґрунтованою вище необхідністю позиціонування реактора таким чином, щоб контакт «рідина – газ» проходила в межах середини оглядового вікна.

3.2.4. Удосконалення системи контролю тиску і температури

Згідно відомих встановлення рівноважних параметрів метолик гідратоутворення [138-140], перед початком дослідження система певний час витримується при заданих (початкових) термобаричних умовах, які лежать за межами параметрів гідратоутворення. При цьому відбувається перерозподіл компонентів системи, відповідно до коефіцієнтів рівноваги. Активне перемішування для створення міжфазного контакту може суттєво прискорити

даний процес. Після цього реактор відсікається і поступово охолоджується. У результаті тиск в реакторі лінійно знижується. Процес гідратоутворення (етап його масової кристалізації) фіксується по відхиленню швидкості падіння тиску від лінійної залежності (рис. 1.13).

В ході випробувань лабораторної установки була зафіксована значна чутливість капілярної системи до перепаду тиску між реактором і лінією подачі газу. Так, наприклад, після відсікання об'єму реактора вентилем, розташованим по лінії введення на відстані 15 см та роботи мішалки протягом 2 с було зафіксовано активне виділення бульбашок із капіляра. При цьому, зміщення фаз перемішування і виділення бульбашок відбувалося протягом 1 с. Після повторних увімкнень мішалки бульбашки не виділялись. Причиною вирівнювання тиску між об'ємом реактора і капілярною лінією стало стимулювання розчинення молекул газу в недонасиченій рідині. У іншому випадку, через 1,5 хв після початку етапу інтенсивного нагріву зразка (спостерігалась інерційність нагріву), рідина почала підніматись капіляром. Отже, занурений в рідину капіляр, окрім функції пристрою, барботажного В процесі досліджень періодично можна використовувати у якості надчутливого диференційного манометра для оцінки зміни тиску між реактором і лінією введення газу. При цьому зниження тику в реакторі відносно лінії введення буде відзначатись виходом бульбашок, а підвищення – заповненням капіляра рідиною.

Для підвищення чутливості даного дифманометра на лінії подачі газу доцільно розмістити послідовно вентиль тонкого регулювання і буферну ємність (ресивер), об'ємом в межах 30-50 мл. Після перекриття вхідної і вихідної ліній утворюється система із двох ємностей, сполучених між собою капілярною лінією із гідравлічним затвором шару рідини. У результаті будь-яке зниження тиску в реакторі (v результаті температури, зниження розчинення газу ЧИ гідратоутворення) буде супроводжуватись виділенням бульбашок зі швидкістю, пропорційною інтенсивності процесу. Наприклад, в процесі перемішування недонасиченої газом води, після тривалої витримки зразка при атмосферному тискові, тривалість барботування бульбашок газу в процесі його перетікання від ресивера в реактор через рідинний затвор, утворений зануреним у рідину капіляром, становила 7 с. Тобто зафіксовано тривалість процесу повного насичення води газом для даних умов.

В ході попереднього тестування даної системи була встановлена необхідність підбору експериментальним шляхом певного рівня термоізоляції буферної ємності: більш інтенсивне порівняно із реактором охолодження газу в ній призводить до передавлювання рідини з реактора в ємність, а ефективна термоізоляція – до занадто інтенсивного барботування газу в процесі дослідження.

Оскільки, відповідно до пропонованої методики оперативного встановлення параметрів повторної кристалізації газогідрату, в момент початку повторної кристалізації в реакторі утворюється мінімальна його кількість. Це унеможливлює фіксацію температурної аномалії даного ендотермічного процесу бюджетним обладнанням. У той же час, для підвищення чутливості, датчик температури доцільно розмістити в рідкій фазі максимально близько до капілярної системи на опорі або термоізолювавши його від корпуса реактора. Крім того, для підвищення чутливості, але враховуючи конструктивні особливості застосованого датчика, по можливості максимально оголити його чутливий елемент.

3.2.5. Фіксація ознак утворення твердої фази газогідрату на міжфазній поверхні

Як відомо, найбільш інтенсивно процес гідратоутворення відбувається на межі контакту «газ-вода». На поверхні рідини, її краплях і бульбашках газу в лабораторному реакторі чи технологічному обладнанні, після завершення індукційного періоду, початок процесу масової кристалізації проявляється утворенням тонкого шару гідрату у вигляді плівки. Візуально цей процес фіксується трансформацією дзеркальної поверхні міжфазної межі на матову. У той же час, в ході досліджень було встановлено, що найбільш ефективною ознакою утворення мікрокристалів газогідрату на поверхні бульбашок є спотворення відображення джерела світла на ній. Динаміку даного процесу проілюстровано на рис. 3.4..



Рисунок 3.4 – Динаміка спотворення відображень точкових джерел світла на зображеннях бульбашок газу у воді у результаті утворення на міжфазній поверхні плівки газогідрату (фото автора в процесі досліджень)

Як видно на фото (рис. 3.4,6 і 3.4,в), жодних інших візуальних ознак початку процесу гідратоутворення, окрім спотворення відображення джерел світла, практично не спостерігається.

Оскільки на даному етапі кількість утвореного газогідрату незначна, зафіксувати відхилення термобаричних параметрів системи складно або неможливо. Отже, використання оптичного ефекту спотворення дзеркала міжфазної поверхні твердою фазою газогідрату дозволяє зафіксувати початковий етап масової кристалізації процесу гідратоутворення. Однак, як зазначалось вище, стохастичний характер початку гідратоутворення пов'язаний з рядом чинників, які впливають на тривалість індукційного періоду не дозволяє отримати при цьому достовірні параметри гідратної рівноваги.

У той же час, передбачається, що в тих системах, де вода набула пам'яті гідратних структур або містить достатню кількість зародків газогідрату чи певну його кількість, вплив індукційного періоду на рівноважні параметри процесу буде мінімальним, або відсутнім взагалі. Як зазначалось вище, до такого типу систем буде відноситись продукція свердловин морських газогідратних родовищ при їх розробці запропонованим способом псевдозрідження.

3.3. Обґрунтування конструктивних особливостей лабораторної установки

Враховуючи наведене в п 3.1 обґрунтування методики досліджень та спираючись на результати попереднього лабораторного опрацювання даної методики і елементів лабораторної установки сформульовано наступні вимоги до конструкції її реакторного блоку і основних налаштувань процесу досліджень:

 форма реактора – циліндрична, співвідношення його діаметра до довжини в межах 1x2,5-3,5, діаметр реактора в межах 45-65 мм;

2) положення реактора – горизонтальне або близьке до горизонтального (необхідно передбачити можливість регулювання кута нахилу ректора);

3) наявність роторної мішалки, вісь вала якої співпадає з віссю реактора;

 рівень оптимального заповнення реактора рідиною відносно оглядового вікна – в межах 50-60%;

5) наявність на лінії введення газу в реактор вентиля тонкого регулювання з витратою, починаючи від 1 бульбашки за 3хв;

6) розміщення капілярної системи: прозорий капіляр внутрішнім діаметром 2,5 мм розміщується в рідині під кутом 20° до горизонталі. Згідно пропонованої методики, в межах фокусної відстані мікроскопа оптичної системи лабораторної установки повинні знаходитись визначені об'єкти досліджень: бульбашка газу на отворі капіляра, частина поверхні рідини в реакторі, де бульбашка проривається на поверхню і шар рідини між отвором на капілярі і її поверхнею. Враховуючи світлопроникність досліджуваних можливу різну систем, товщину скла оглядового вікна та обмежену фокусну відстань мікроскопа оптичної системи, капіляр необхідно розміщувати на мінімальній відстані від спостережного вікна, причому орієнтувати його таким чином, щоб траєкторія руху бульбашки після відриву знаходилась між капіляром і склом. Таким чином, отвір на капілярі повинен знаходитись на 15-20 мм нижче вісі реактора, але не менше 5 мм від корпусу реактора і на 4-6 мм від оглядового вікна;

7) глибина занурення капіляра вибирається таким чином, щоб в зону захоплення оптичної системи потрапляв інтервал від нижньої межі бульбашки

максимального розміру до межі «рідина – газ» включно. Виходячи з даних обмежень контрольованої зони реактора, рівень збільшення оптичною системою лежатиме в межах 70-120;

8) для спрямування траєкторії руху бульбашок між капіляром і спостережним вікном площина зрізу отвору на капілярі повинна бути на 3-5° повернута у бік оглядового вікна;

9) для отримання якісного зображення розмістити за досліджуваним об'єктом джерело світла (знизу від валу мішалки біля задньої стінки реактора). Варіант такого джерела для непрозорого реактора, у вигляді системи із зовнішнього джерела світла і кристала циліндричної форми з напівсферичним кінцем для розсіювання світла, вмонтованого у наскрізний отвір у його стінці, представлено на рис. 3.5, допоміжне джерело світла розмісти ззовні реактора на мінімальній відстані від осі об'єктива мікроскопа, але таким чином, щоб відблиск від нього на поверхні вікна не спотворював зображення (рис. 3.6);

10) допоміжне джерело світла розмістити ззовні реактора на мінімальній відстані від осі об'єктива мікроскопа, але таким чином, щоб відблиск від нього на поверхні оглядового вікна не спотворював зображення (рис. 3.6);



Рисунок 3.5 – Вигляд джерела розсіяного світла в реакторі (фото автора в процесі досліджень)



Рисунок 3.6 – Приклад інтенсивності зовнішнього освітлення оглядового вікна реактора (фото автора в процесі досліджень)

11) для здійснення контролю рівня насичення рідини газом, шляхом контролю його споживання по інтенсивності виділення бульбашок із капіляра після перекриття подачі газу в реактор і вмикання роторної мішалки, розмістити по лінії подачі газу між запірним вентилем і реактором проміжну термоізольовану ємність об'ємом в межах 0,5 - 1,5 об'єми реактора;

Із врахуванням даних вимог до конструкції реакторного блоку і пропонованої вище методики досліджень (п.3.1), розроблено і виготовлено лабораторну установку для встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах газогідратних родовищ. Схему установки представлено на рисунку 3.7.. На рис. 3.8. представлено фото установки та її елементів.

Реактор лабораторної установки (рис. 3.7) виготовлено із заготовки кислотостійкої нержавіючої сталі розміром 75х75х85 мм. Внутрішня порожнина реактора має циліндричну форму діаметром 45мм і довжиною 65 мм. 1/3 корпусу реактора зі сторони оглядового вікна має круглий зовнішній переріз і товщину стінки 7 мм. До його торцевої частини приєднано фланець з отворами для кріплення прозорого оглядового вікна, виготовленого із полікарбонату, товщиною 15 і 20 мм (залежно від тиску досліджень). Це дозволяє зручно монтувати дане вікно шпильками. Решта корпусу має потовщені плоскі грані початкового перерізу заготовки. Така конструкція дозволяє обладнати реактор необхідними штуцерами на різьбових з'єднаннях.



Рисунок 3.7 – Принципова схема лабораторної установки для встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах газогідратних родовищ:1 – барботажний капіляр; 2 – оптична система (мікроскоп); 3 – зовнішнє джерело світла; 4 – спостережне вікно; 5 – холодильний агрегат; 6 – вентилятор термостатуючого блоку; 7 – термокамера; 8 – рівень рідини в реакторі; 9 – корпус реактора; 10 – ротор мішалки; 12 – запобіжний клапан; 13, 14, 23 – вентиль; 15 – редуктор; 16 – джерело газу; 17 – привід мішалки; 18 – термоізольована буферна ємність; 19 – вентиль тонкого регулювання подачі газу; 20 – система освітлення реактора; 21 – датчик температури; 22 – манометр (датчик тиску); 24 – нагрівальний елемент; ПК – комп'ютер



Рисунок 3.8 – Фото лабораторної установки (фото автора в процесі досліджень)

В днище реактора вмонтовано вал мішалки, один кінець якого з'єднано з її приводом (електродвигуном) 17, а на інший – з її робочим органом – ротором 10 з

перфорованими лопатями, розташованими під певним кутом відносно траєкторії їх руху (рис.3.2). Вибрана геометрія лопатей дозволяє здійснювати ефективне барботування газу в рідину та диспергування бульбашок і крапель рідини.

Реактор обладнано капілярною лінією подачі газу 1 в рідину, отвір якої знаходиться на 16 мм нижче контакту 8 «газ-рідина» і на 6 мм від спостережного вікна. Кінцева ділянка капілярної лінії 1 розташована паралельно площині спостережного вікна під кутом близько 20° до горизонталі. Отвір на боковій стінці капіляра направлено вниз (з незначним відхиленням у бік вікна). Торець капіляра закрито. Для ефективного контролю за процесом, окрім вибраного об'єму зразка рідини, товщина її шару над капіляром регулюється зміною кута нахилу реакторного блоку відносно опірної рами за допомогою шарнірного з'єднання (на схемі рис. 3.7 не показано).

Вхідну лінію подачі газу до капіляра обладнано вентилем тонкого регулювання 19 із витратою газу починаючи від 1 бульбашки за 3хв. Датчик тиску 22 розміщено на лінії подачі газу до капіляра 1 за вентилем 19. Реактор також обладнано запобіжним клапаном 12. Для контролю рівня насичення рідини газом, згідно описаної в пункті 3.2.4 методики установку обладнано буферною термоізольованою ємністю для газу 18 об'ємом 125 мл.

В рідині на мінімальній відстані від капіляра 1 не контактуючи зі стінками реактора, для зменшення інерційності фіксації моменту виділення теплової енергії, розміщено датчик температури 21.

Для фото і відео фіксації досліджуваних процесів установку обладнано мікроскопом 2, з'єднаним із комп'ютером (ПК). Рівень збільшення визначених вище об'єктів дослідження оптичною системою лежить в межах 70-120 раз. Для покращення якості зображень реактор обладнано системою освітлення 20 з можливістю регулювання його інтенсивності і кольору. Дана система складається із лінзи-кристала циліндричної форми, вмонтованої в стінку реактора і зовнішнього джерела світла (рис. 3.5, 3.7). В оптичну систему також входить зовнішнє допоміжне джерело світла 3 з можливістю регулювання його інтенсивності і кольору. Дана систему також входить зовнішнє допоміжне джерело світла 3 з можливістю регулювання його інтенсивності і кольору. Його налаштування (перш за все місце розташування) вибираються таким чином, щоб відблиск від нього на склі спостережного вікна 4 не спотворював зображення.

Реакторний блок установки розміщено в термоізольованій камері 7. Знизу через перфоровану решітку термокамера межує з теплообмінником холодильного агрегату 5. У перфоровану решітка безпосередньо під реактором вмонтовано вентилятор 6 блоку термостатування. Термокамера, холодильний агрегат і термостатуюча система утворюють єдиний моноблок здатний підтримувати необхідний температурний режим відповідно до плану експерименту. Потужність холодильного агрегату 5, вентилятора 6 і нагрівального елемента 24 дозволяє здійснювати інтенсивне охолодження і нагрів реактора (досліджуваного зразка).

Для запобігання конденсації парів води на склі і об'єктиві мікроскопа, оскільки це погіршує якість отриманого зображення процесу, передбачено захисний герметичний кожух між мікроскопом 2 і фланцем оглядового вікна 4 (на схемі і фото не показано). Крім того, даний кожух виконує функцію штатива для мікроскопа.

3.4. Експериментальне опрацювання методики оперативної оцінки параметрів повторної кристалізації газогідрату в пластових системах газогідратних родовищ

3.4.1. Попередні експерименти по відпрацюванню методики досліджень

Згідно аналізу проведених експериментальних досліджень процесу повторної кристалізації газогідрату із зразків пластових систем, які володіють пам'яттю гідратних структур або містять частину гідрату, найбільш сприятливі умови для початку процесу виникають у зоні виходу бульбашки на поверхню рідини (рис. 3.8,а), на зрізі отвору капіляра (рис. 3.8, б) і в нижньому «кармані» капіляра (рис. 3.8, в). У першому випадку у цій області відбувається найбільш активне перемішування, у другому і третьому – циклічне змочування внутрішніх стінок капіляра плівкою води, тобто циклічне утворення нової поверхні міжфразного контакту. При цьому, встановлено найвищу ймовірність зростання кристалів гідрату саме у зоні прориву бульбашок на поверхню. Пояснюється це тим, що додатково до повільного барботажного перемішування, поверхневий шар рідини в

реакторі має змогу безперервно розчиняти в собі молекули газу, тоді як існування міжфазної поверхні «бульбашка – рідина» носить періодичний характер.





Рисунок 3.8 – Типові ознаки початку повторної кристалізації газогідрату: а - у зоні прориву бульбашки на поверхню рідини; б - на вінцях отвору в капілярі; в - у нижньому «кармані» капіляра (фото автора в процесі досліджень)

Візуально процес початку масової кристалізації фіксується у вигляді спотворення зображення (порівняно із попереднім моментом) міжфазної поверхні бульбашки газу твердою фазою газогідрату. Таким чином, відповідно до методики, поява однієї з цих ознак ідентифікується як досліджуваний момент початку масової кристалізації газогідрату за даних термобаричних умов.

У той же час, експериментальне опрацювання методики показало, що фіксація моменту появи кристалів гідрату в зоні прориву бульбашок при розташуванні мікроскопа в позиції вище площини поверхні рідини в реакторі ускладнюється неконтрольованим спотворенням зображень краплями рідини на внутрішньої поверхні оглядового вікна (рис. 3.9). Це вимагаю зміни позиції мікроскопа, що є неприйнятним в ході експерименту. У той же час, розташування мікроскопа нижче рівня рідини в реакторі дозволяє спостерігати за поверхнею розділу через шар рідини з мінімальним рівнем спотворення. Незначна і нечаста присутність бульбашок на внутрішній поверхні оглядового вікна не заважає фіксувати процес (рис. 3.10).



Рисунок 3.9 – Приклад «засмічення» краплями рідини поверхні оглядового вікна реактора (фото автора в процесі досліджень)



Рисунок 3.10 – Приклад зображень при розташуванні мікроскопа нижче рівня рідини в реакторі (фото автора в процесі досліджень)

3.4.2. Методика експериментальної оцінки параметрів повторної кристалізації газогідрату у системі «природний газ – вода (структурована гідратоутворенням) – газовий гідрат»

Суть методики полягає у попередньому створенні адекватної моделі свердловинної продукції газогідратних родовищ, яка в процесі видобутку піддалась дисоціації газогідрату, але зберегла пам'ять гідратних структур або в її складі залишились зародки гідртоутворення чи частина газогідрату. З цією метою на початковому етапі здійснюється зв'язування у склад газогідрату хоча б частини води досліджуваного зразка,та подальша його дисоціація. Причому, дисоціація здійснюється до рівня, який би забезпечував збереження у воді частини гідратних структур і/або зародків кристалізації, і/або структур води, які визначають її гідратну пам'ять. Дисоціація здійснюється у результаті одночасного зниження тиску і підвищення температури.

Після цього, підготовлений зразок піддається поступовому охолодженню з одночасною подачею газу для компенсації падіння тиску у результаті охолодження реактора і часткового його підвищення. Газ подається через занурений у воду капіляр. (При цьому, досягається підтримання однорідного складу газу в зоні дослідження, мікробарботажне перемішування прилеглого до капіляра об'єму рідини і продукування бульбашок газу, як об'єктів, поверхня яких є зоною контролю). Маркером повторного гідратоутворення, до якого відносять відповідні термобаричні параметри, є утворення візуально видимих при збільшенні в межах 70-120 разів ознак наявності кристалів твердої фази на міжфазній поверхні дзеркала рідини в реакторі або бульбашок газу на отворі капіляра. У момент появи явних ознак масової кристалізації газогідрату фіксуються відповідні термобаричні параметри.

Реагенти. У якості компонентів пластових систем використовували дистильовану воду, водні розчини метанолу і етанолу та природний газ наступного (типового) складу: CH₄ – 87,17; C₂H₆ – 5,16; C₃H₈ – 2,48; i-C₄H₁₀ – 0,67; n-C₄H₁₀ – 0,90; i-C₅H₁₂ – 0,12; n-C₅H₁₂ – 0,17; C₆H₁₄ – 0,17; C₇H₁₆ – 0,28; CO₂ – 0,17; N₂ – 2,50; He– 0,21 (мол.%)

Дослідження параметрів повторної кристалізації газогідрату проводились для систем: «природний газ – дистильована вода (структурована гідратоутворенням) – газовий гідрат», «природний газ – розчин метанолу концентрацією 40 і 50% об. (структурований гідратоутворенням) – газовий гідрат», «природний газ – розчин етанолу концентрацією 50 і 60% об.(структурований гідратоутворенням) – газовий гідратоутворенням) – газовий гідратоутворенням) – газовий гідрат», «природний газ – розчин етанолу концентрацією 50 і 60% об.(структурований гідратоутворенням) – газовий гідратоутворенням – газовий гідратоутворенням – газовий гідратоутворенням) – газовий гідратоутворенням – газовий гідрат».

Прилади контролю: 1) манометр взірцевий, діапазон вимірювання 0 – 10 МПа; 2) датчик температури цифровий DS18B20 підключений до мікроконтролера Arduino; 3) мікроскоп цифровий зі збільшенням до 200 разів.

Підготовчі операції. Реактор викидною лінією через вентиль 11 (рис. 3.7) підключається до лінії всмоктування вакуумного насоса (на схемі не вказано), в реакторі створюється розрідження і через вентиль 23 штуцера відбору зразків в нього подається 55 мл дистильованої води. Після перекривання вентиля 23 здійснюється вакуумування реактора протягом 30 хв з періодичним включенням мішалки 10. Після цього в реактор подається досліджуваний газ. Тиск підвищують до 6,0 МПа і на 10 с включають мішалку 10. Після витримки протягом 10 хв газ стравлюють. Потім тиск знову піднімають до 6,0 МПа і відразу починають інтенсивне охолодження реактора до температури 1-2 °С для досягнення значного переохолодження системи. Для прискорення розчинення газу через кожні 2-3 хв на 2-3 с включають мішалку. Після початку гідратоутворення процес періодичного включення триває до зникнення ознак гравітаційної води між кристалами гідрату. Після цього реактор витримують протягом 10 хв і починають процес дисоціації газогідрату. Для цього вмикають нагрівальний елемент 24 і частково розгерметизовують термоізольовану камеру 7. Максимальна температура, до якої здійснюють нагрів зразка у даній операції і у всіх наступних операціях по дисоціації газогідрату, в процесі досліджень становить 16 °C. Дана температура, як передбачається відповідно до запропонованої технології (Розділ III), буде максимальною, до якої буде нагріватись вода в складі продукції свердловин газогідратних родовищ. При досягненні температури 9,0 °С (з огляду на інерційність нагріву) тиск в реакторі відкриттям вентиля 11 протягом 15-20 с знижують до атмосферного. (Тиск у даній і наступних операціях знижують

поступово, оскільки при різкому скиданні газу, через малі розміри реактора і його горизонтальне розташування спостерігається винесення рідини через штуцер). Після витримки 20 с вентиль 11 закривають. На даному етапі в реакторі утворюється відносно значна кількість гідрату. Тому для гарантованої його дисоціації після цього слідує витримка протягом 15 хв і досягнення температури 16 °C. В процесі подальших операцій буде накопичуватись мінімальна кількість гідрату. Тому у подальшому після кожного циклу дисоціації тривалість витримки скоротиться до 3 хв.

Для пластових систем газових і газоконденсатних родовищ дана процедура попередньої підготовки зразка убезпечує від похибки у подальших дослідженнях, пов'язаних із проявом ефекту пам'яті води, а у випадку газогідратних покладів є обов'язковою, оскільки дозволяє створити адекватну модель пластової системи, яка піддалась повній чи частковій дисоціації газогідрату. Мінімальна температура досліджень для зразків, які імітують неінгібовану пластову, становить не нижче 0 °C, що гарантує відсутність в системі льоду.

Експериментальна процедура (експеримент)

Перед початком дослідження мікроскоп 2 налаштовується таким чином, щоб в полі його зору були бульбашка максимального розміру і місце її прориву на поверхню на межі «вода – газ». Враховуючи необхідність максимального збільшення зображення об'єктів дослідження і одночасного контролю за ними регулюванням кута нахилу реактора, товщина шару води над капіляром 1 навпроти отвору встановлюється на рівні 8-10 мм.

Перед початком кожної повторності експерименту температура інтенсивно (зі швидкістю 0,5 °C/хв.) підвищується до 9 °C. Після цього тиск в реакторі (протягом 15-20 с знижується (скиданням газу через вентиль 11 викидної лінії) до атмосферного. Після витримки протягом 20 с вентиль 11 закривають і витримують протягом 3 хв. Додатковим завданням такої дегазації є запобігання поступового накопичення протягом кожної повторності компонентів C_{2+} в рідкій фазі, а отже пов'язаної з цим похибки.

Після цього, залежно від повторності експерименту, тиск піднімають до рівня в межах від 1,0 до 5,5 МПа, який орієнтовно нижчий від тиску кристалізації на 0,81 МПа. Даний інтервал визначається мінімальною температурою в реакторі у процесі досліджень, яка для неінгібованих систем для запобігання утворення льоду і виникнення помилки при ідентифікації газового гідрату повинна бути не нижче 0,5°C, а також максимально допустимий для даного реактора (7,0 МПа).

Відразу з підвищенням тиску включається охолодження зі швидкістю 0,2 °С/хв, вмикається холодильний агрегат 5, перекриваються вентилі 13 і 14 та відкривається вентиль 19. Тобто лінія введення газу в реактор перекривається перед буферною ємністю 18, яка залишається сполученою з реактором через гідравлічний затвор капіляра 1. Після цього вмикається мішалка 10 для насичення рідини газом, втраченого на стадії дегазації і по тривалості витоку бульбашок через капіляр 1 контролюється процес насичення. (Проте, для кожної повторності процедуру контролю розчинення газу повторювати не обов'язково. Достатньо зафіксувати з певним запасом необхідну тривалість роботи мішалки 10 для здійснення цього процесу.)

До цього моменту температура в реакторі підвищиться до 14-15 °С. Після досягнення температури 16 °С на редукторі 15 джерела газу 16 встановлюється тиск на 1,0 МПа вищий за орієнтовний можливої кристалізації газогідрату, а вентиль тонкого налаштування 19 – на подачу газу через капіляр з інтенсивністю близько 3 бульбашок на хвилину. Така швидкість подачі газу компенсує зниження тиску, пов'язане із охолодження реактора і дещо перевищує її. Тому до моменту початку масової кристалізації гідрату тиск в реакторі буде вищим від початкового на 0,3 - 0,8 МПа (залежно від часу до моменту кристалізації гідрату).

При досягненні температури зразка, яка орієнтовно на 2-4 °С вища за температуру кристалізації газогідрату, процедура насичення рідини газом, шляхом увімкнення мішалки 10 на 3-4 с, повторюється. Далі триває спостереження до моменту фіксації ознак масової кристалізації.

Таким чином, в процесі досліджень відбувається поступове зниження температури і підвищення тиску. При наближені до точки кристалізації, або при появі перших ознак початку процесу охолодження реактора припиняється, інтенсивність барботажа знижується орієнтовно до двох бульбашок за хвилину. У момент появи явних, описаних вище ознак повторної масової кристалізації газогідрату фіксуються відповідні термобаричні параметри. Відразу після цього вмикається нагрівальний елемент 24 і вентилятор термостатуючого блоку 6, термоізоляційна камера частково розгерметизовується і починається інтенсивний (зі швидкістю 0,5 °C/хв.) нагрів реактора до температури 11,0 °C (враховуючи інерційність теплообміну). Після досягнення цієї температури тиск в реакторі через вентиль 11 протягом 15-20 с (щоб запобігти виносу рідини) знижується до атмосферного і далі продовжується описана вище процедура. Порядок вибору орієнтовного тиску початку експерименту (від нижчого до вищого чи навпаки) на точність вимірювання не впливає.

3.4.3. Особливості методики експериментальної оцінки параметрів повторної кристалізації газогідрату для системи «природний газ – розчин інгібітору (структурований гідратоутворенням) – газовий гідрат»

Особливості методики встановлення параметрів повторної кристалізації розчинів етанолу і метанолу визначаються їх властивістю зміщувати рівноважні параметри гідратоутворення. Тому відмінність у методиці полягає в зміщенні максимальної температури нагріву суміші в процесі дисоціації до більш низької. Незважаючи на властивості даних спиртів, не виключена можливість одночасного існування в даній системі при відповідних термобаричних умовах гідратів та кристалів льоду (обгрунтування цього наведено в п. 3.6). Тому за будь-якої концентрації інгібітору в розчині, максимальну температуру нагріву суміші на стадії дисоціації газогідрату прийнято вище 0 °С. Як показали дослідження, з ростом концентрації інгібітору підвищується дисперсність утворених кристалів гідрату і меша їх схильність до коагуляції. Тому з ростом концентрації ускладнює фіксацію моменту початку масової кристалізації. Виходячи з цього, для отримання якісних результатів доцільно збільшити кількість вимірів.

3.5. Результати експериментальних досліджень

Відповідно до завдань, метою експериментальних досліджень було:

1) опрацювання і оцінка достовірності способу (методики) оперативного встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах газогідратних родовищ в процесі їх розробки, рідка фаза яких, окрім структурованої гідратоутворенням води, в своєму складі може містити зародки кристалізації, газогідрат і речовини-інгібітори гідратоутворення;

2) опробування прийнятих конструктивних рішень лабораторної установки для реалізації способу встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах.

Виходячи з технічних можливостей наявної лабораторної установки, дані експериментальних досліджень матимуть обмежені статистичні ряди. Виходя з цього, для оцінки їх достовірності використали один із відомих методів теорії ймовірності для обмежених статистичних рядів, заснований на використанні розподілу Стьюдента. Виходячи із заданої точності і достовірності результатів, за його допомогою визначено необхідні кількості вимірювань:

$$n' \ge \frac{v_n^2 \cdot t_n^2}{P_{nox}^2} \tag{3.1}$$

де *n'* – кількість вимірювань; *v*_п – коефіцієнт варіації досліджуваного параметра; *t*_n – коефіцієнт достовірності; *P*_{nox} – допустима відносна похибка;

Для достовірності результату 0,95 (*t*_n = 2) та допустимої відносної похибки 10%, мінімальне число вимірів за спрощеною залежністю буде:

$$n' \approx 0.04 \cdot v_n^2 \tag{3.2}$$

Коефіцієнт варіації параметра тиску v_{π} для визначення числа експериментів було взято із врахуванням попередніх досліджень на рівні 0,091. Тоді мінімальна кількість вимірювань n' для отримання результатів достатньої точності повинна становити 3.

Таким чином, згідно плану експерименту було проведено три повторності експериментальних досліджень. В кожній повторності для отримання кривої параметрів повторної кристалізації було визначено по 25-26 точок. На основі отриманих експериментальних даних виконано кореляційний та регресійний аналіз для досліджуваних систем.

Дослідження виконували для температури вище 273 К, а залежність між рівноважними тиском і температурою описується функцією P = f(T). Увівши змінні Y = ln P і X = 1/T для переходу до лінійного рівняння Y = a*X+b*, експериментальну залежність апроксимовано методом найменших квадратів.

Для експериментів визначено емпіричні коефіцієнти *a**, *b**, коефіцієнти кореляції та варіації, отримано рівняння кривих р-Т (табл. 3.1) та побудовано графіки емпіричних залежностей (рис. 3.11, 3.12).

Рівноважна температура, <i>К</i>	Рівноважний тиск, МПа		
	$P = \exp(-9258, 0/T + 34, 06)$		
1	Коефіцієнти		
експеримент	варіації	детермінації	кореляції
	v=0,09	$R^2 = 0,99$	r = 0,99
	$P = \exp(-9499,01/T + 34,9)$		
2	Коефіцієнти		
експеримент	варіації	детермінації	кореляції
	v=0,12	$R^2 = 0,98$	r = 0,98
	$P = \exp(-8864, 48/T + 32, 66)$		
3	Коефіцієнти		
експеримент	варіації	детермінації	кореляції
	v=0,11	$R^2 = 0,99$	r = 0,99
2	$P = \exp(-9251,97/T + 34,035)$		
Загальне	Коефіцієнти		
рівняння 	варіації	детермінації	кореляції
регреси	v=0,10	$R^2 = 0,97$	r = 0,98

Таблиця 3.1 – Апроксимація дослідних даних

Коефіцієнт варіації регресійного рівняння v=0,10 не перевищує 0,33, тому варіація даної ознаки вважається слабкою. Коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,97$ вказує на високу якість апроксимації експериментальних даних.

Для оцінки результатів експерименту порівняємо їх з рівноважною кривою гідратоутворення, отриману аналітично-розрахунковим методом за рівнянням Баррера – Стюарта:



Рисунок 3.11 – Результати експериментальних досліджень по встановленню параметрів повторної кристалізації газогідрату в досліджуваному зразкові: ---- експеримент 1; ---- експеримент 2; ---- експеримент 3



Рисунок 3.12 – Апроксимована емпірична крива параметрів повторної кристалізації газогідрату в досліджуваному зразкові

де В, В₁ – коефіцієнти, що визначаються графічно (рис. 3.13), залежно від густини гідратоутворюючих компонентів газу. Густина є́ для природних газів обчислюється за формулою:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_{i\overline{\rho_{i}}}}{\sum y_{i}},\tag{3.4}$$

де $\sum y_i . \bar{\rho}_i$ – сума парціальних густин компонентів газової суміші; Σy_i – сума концентрацій компонентів газової суміші.



Рисунок 3.13 – Залежність коефіцієнтів В, В₁ від густини газової суміші є: 1 – коеф. В₁; 2 – коеф. В [185]:

Криву гідратної рівноваги, отриману у результаті розрахунку представлено на рис. 3.14.



Рисунок 3.14 — Порівняння отриманої експериментальної залежності термобаричних параметрів повторної кристалізації газогідрату в досліджуваному зразкові (— , ••••) і рівноважної кривої гідратоутворення для даного складу газу, отримана за рівнянням Баррера – Стюарта (•••••••)

За допомогою рангового кореляційного аналізу визначали вплив рівноважного тиску гідратоутворення на величину тиску початку повторної масової кристалізації газогідрату у зразкові. За незалежний фактор *X* для дослідження брали рівноважний тиск гідратоутворення, результативним фактором *Y* прийнято тиск початку повторної масової кристалізації газогідратів у зразку.

Для кореляції значень *X* та *Y* використано коефіцієнт кореляції рангів Спірмена та прийнято статистичну гіпотезу про незалежність цих величин.

Після упорядкування за зростанням експериментальних і розрахункових значень *X* та *Y* визначили коефіцієнт кореляції рангів Спірмена за формулою [186]:

$$R_s = 1 - 6 \ \frac{\sum d_i^2}{n(n^2 - 1)} = 1 - 6 \ \frac{173}{65 \ (65^2 - 1)} = 0,996$$
(3.5)

Для перевірки прийнятої статистичної гіпотези про незалежність величин X та Y застосовується z-критерій, який обчислюється за формулою:

$$z = |R_s|\sqrt{n-1} = 0,996 \cdot \sqrt{65-1} = 7,97 \tag{3.6}$$

Порівняння значення статистики z з табличним $z_{\kappa p} = 1,64$ для рівня істотності $\alpha = 0,05$ (ймовірність p = 0,95) показало, що прийнята гіпотеза хибна і між факторами X та Y існує істотний кореляційний зв'язок.

Як випливає з аналізу експериментальної і розрахункової залежностей, представлених на рис. 3.14, спостерігається рівномірне зміщення («запізнення») експериментально зафіксованого параметра від розрахованого. Проте, у зв'язку з тим, що досліджувана система на момент фіксації параметрів кристалізації, згідно методики досліджень, не досягала рівноважного стану, така тенденція є передбачуваною. У той же час, чітке паралельне розташування траєкторій кривих свідчить про високу точність отриманих експериментальних даних.

3.6. Дослідження кінетики гідратоутворення в розчинах інгібіторів термодинамічної дії високої концентрації

Відомими методами встановлення рівноважних параметрів гідратоутворення передбачено досить тривалу витримку системи після зміни параметру для її переходу до рівноваги. Звичайно, отримані у результаті таких досліджень дані є максимально точними. Вони, наприклад, дають можливість якісно оцінити ефективність інгібіторів процесу ЧИ рівноважні встановити параметри гідратоутворення газу певного складу. Однак, з точки зору проблеми попередження гідратоутворення в процесі видобутку нафти і газу, даний підхід при оцінці характеристик пластових систем часто не є достатнім. В реальних умовах важливою інформацією є динаміка процесів в системі в якій утворився газогідрат (чи лід, а отже тверда фаза). Причому, найбільш важливою може бути інформація, про поведінку системи в межах часу її знаходження в критичній зоні технологічної установки чи трубопроводу. При цьому система може знаходитись в нерівноважних умовах.

У той же час, для виробничих процесів сам факт присутності в технологічному обладнанні включень твердої фази в складі потоку флюїду не є критичним. Головне, щоб тверда фаза не спричинила своєю присутністю ускладнень (пробок). Керуючись цим принципом, на сьогодні розроблено і широко застосовуються речовини - антиагломерати.

З точки зору можливого гідратоутворення, найбільш критичні термобаричні умови спостерігаються зимовий період i В технологічних лініях В низькотемпературних процесів. Для попередження гідратоутворення до газового потоку додається концентрований інгібітор гідратоутворення. Конденсованою фазою у даних процесах при цьому є насичений водою інгібітор. На родовищах України у якості інгібітору здебільшого застосовується метанол. Його концентрація в насиченій водометанольній суміш становить не нижче 40-50%.

У той же час, навіть при такій концентрації інгібітору, при певному переохолодженні системи, із молекул води і газу утворюється газогідрат. У результаті виникає загроза закупорювання технологічної лінії. Крім того, при застосуванні термодинамічних інгібіторів склалось переконання, що введення розрахованої норми інгібітору, збільшеної на певний відсоток на випадок відхилень в технологічному процесі, дозволяють гарантовано попередити гідратоутворення. Наслідком такого підходу є додатковий негативний вплив на екологію і підвищення собівартості продукції.

Таким чином, інформація про особливості протікання процесу гідратоутворення в розчинах інгібіторів високої концентрації може бути вкрай цінною. Проте, на сьогодні недостатньо інформації стосовно лабораторних досліджень параметрів гідратоутворення складних газових сумішей і розчинів термодинамічних інгібіторів високої концентрації (вище 40-50%). Незважаючи на це на промислових об'єктах періодично фіксуються проблеми, пов'язані із гідратоутворенням. Отже, в умовах реальних технологічних процесів важливою є інформація про стан і поведінку пластової системи в найбільш критичних умовах, в тому числі коли вона знаходиться за межами рівноваги.

У зв'язку з цим, було досліджено механізм протікання фазових перетворень за від'ємних температур при утворенні твердої фази на моделях пластових систем, які складаються із газової суміші і розчину інгібітору гідратоутворення термодинамічної дії (метанолу і етанолу) високої концентрації (40-80%) в дистильованій воді. Основним джерелом інформації, окрім фіксації відповідних термобаричних параметрів в досліджені були візуальні спостереження за кінетикою процесів у реакторі. Візуальна фіксація твердої фази гідрату (і/або льоду) здійснювалась за оптичними ефектами при утворенні міжфазної межі при збільшенні об'єктів до 200 раз.

Дослідження проведено на лабораторній установці, схему якої зображено на рис. З 7. Для дослідження брали газову суміш наступного складу: CH₄ - 91,4%, C₂H₆ - 5,2%, C₃H₈ - 3,3%, CO₂ - 0,1%. Досліджували зразки розчинів метанолу (концентрацією 40, 50, 60, 70% об. і етанолу 50, 60, 70 і 80 %об). Розчин готували на дистильованій воді. Максимальні концентрації (70% для метанолу і 80% для етанолу) брали виходячи із технічних можливостей установки досягти параметрів гідратоутворення.

Досліджуваний зразок об'ємом 80 мл закачували в реактор при температурі 3-5 °C, протягом 1 хв із мінімальною інтенсивністю продували реактор досліджуваним газом. Для заміщення розчиненого повітря молекулами газу тиск підіймали до 6 МПа, на 1хв включали мішалку і через 30 хв газ стравлювали. Таку процедуру повторювали тричі.

Далі – підіймали тиск в реакторі до необхідного та відсікали подачу газу і починали охолодження. Періодично на кілька секунд включали мішалку.

Для кожного варіанту концентрації і початкового тиску охолодження зразка продовжували до температури мінус 33 °С (межа технічних можливостей обладнання). Після досягнення мінімальної температури система витримувалась протягом 20 хв. Після цього експерименти продовжували за двома варіантами: поступове зниження тиску (зі швидкістю 0.1-0.05 МПа/хв) або підвищення температури (зі швидкістю 0.2-0.3 °С/хв). В обох випадках швидкість зміни параметрів не дозволяла системі досягти рівноваги. В ході експерименту, після створення в реакторі термобаричних умов (від'ємних температур до мінус 33 °С і тиску в межах від 2 до 7 MПа), які перевищували ΔT для досліджуваного зразка (інгібітору концентрацією від 50 до 80%) і суміші вуглеводневих газів, зафіксовано утворення в рідині твердої фази у вигляді неконсолідованих аморфних включень розміром до 1-2 мм. Після цього утворену тверду фазу дисоціювали. Для цього в реакторі було створено нерівноважні умови шляхом відносно швидкого підвищення температури (близько 0,1 °C/хв.), але не вище 0°С або відносно швидкого зниження тиску до атмосферного (зі швидкістю близько 0,2 МПа/хв.).

В процесі дисоціації твердої фази зафіксовано її тривалу стабільність. Таку стабільність складно пояснити тільки проявом класичного ефекту самоконсервації газогідрату в процесі його дисоціації. На основі аналізу результатів експериментальних досліджень висунуто припущення, що за описаних вище умов утворена в системі тверда фаза складається із суміші льоду і гідрату. При цьому, лід консервує мікровключення газогідрату і його масова частка є значною. Механізм утворення льоду в розчині інгібітору гідратоутворення термодинамічної дії високої концентрації випливає із і властивостей газових гідратів, льоду і інгібітору. Запропоновано наступний механізм даного процесу.

1. Процес кристалізації із водних розчинів газового гідрату, виходячи із його властивостей, супроводжується витісненням із кристалічної решітки молекул «сторонніх речовин». У результаті цього їх концентрація в рідкій фазі зростає. Якщо у ролі «сторонніх речовин» виступають інгібітори гідратоутворення, підвищення їх концентрації в розчині призводить до зміщення рівноважних параметрів у бік більш жорстких порівняно із початковими для досліджуваного зразка. За існуючих умов з ростом концентрації інгібітору в рідкій фазі система швидко досягає рівноваги.

2. Крім того, у випадку багатокомпонентних газових сумішей процес гідратоутворення неодмінно буде супроводжуватись процесом газофракціонування [187]. У результаті газ поступово буде втрачати важкі компоненти і збагачуватись на метан. Унаслідок цього, рівноважні параметри гідратоутворення також будуть змінюватись у бік більш жорстких.

3. Процеси утворення твердої фази (гідратоутворення), витіснення із неї «сторонніх молекул» і ріст їх концентрації в рідкій фазі триватимуть до тих пір, поки термобаричні параметри системи не досягнуть рівноваги. При цьому концентрація інгібітору в рідкій фазі на момент досягнення рівноваги значно перевищуватиме початкову зразка. Однак, для будь-яких систем умови рівноваги характеризуються рівністю швидкостей прямого і оберненого процесів. У даному випадку наслідком контактування інгібітору гідратоутворення і газогідрату є його дисоціація, а молекул води і гідратоутворюючого газу – його утворення. Як показали експерименти (рис. 3.15), для досліджуваної системи характерним є активне проходження обох цих процесів, які проявляються у вигляді тривалої перекристалізації твердої фази.

Гідратоутворення і дисоціація передбачають виділення і поглинання енергії. Дані процеси проходять одночасно, але рознесено в просторі в межах даної системи. Гідратоутворення і дисоціація в свою чергу будуть джерелом локальних
мікроскопічних енергетичних флуктуацій. В цих зонах буде спостерігатись певне відхилення температури від рівноважної у результаті дисоціації газогідрату на воду (переохолоджену) і газ та повторного гідратоутворення – тобто його перекристалізації.



Рисунок 3.15 – Приклад процесу перекристалізації (фото автора в процесі досліджень)

4. Особливістю описаного вище процесу є утворення на певний час локальних зон прісної переохолодженої води.

5. Однак у випадку, коли у даній флуктуації (мікрооб'ємі) на момент повторної кристалізації переохолодженої води виникатиме дефіцит молекул газугідратоутворювача домінуючим процесом стане кристалізація води у лід. Дані умови виникають у результаті процесу вертикальної міграції бульбашок газу в рідкій фазі. Отже, на межі «концентрований розчин – газогідрат», у такому випадку, переохолоджена вода після виникнення зародків кристалізації кристалізується в лід.

6. У випадку, коли до мікрозон переохолодженої води з низькою концентрацією інгібітору є доступ достатньої кількості молекул газу –

відбувається повторне утворення газогідрату. Причому у випадку мінімальної концентрації інгібітору у воді, можливо проявляються її каталітичні властивості до гідратоутворення. Вода, яка попередньо була зв'язана у газогідрат, проявить пам'ять попередньої структури [34, 35, 37]. Отже, в цих мікрозонах повторне утворення газогідрату буде відбуватись більш інтенсивно.

7. Після деякого часу перебування системи в умовах, наближених до рівноваги, поверхня частинок гідрату в розчині інгібітору перекристалізовується у лід. У результаті відбувається консервація включень газогідрату шаром льоду. Після «пом'якшення» термобаричних параметрів в реакторі спостерігалась аномальна стабільність твердої фази (адже вона контактувала з інгібітором високої концентрації. Причому, концентрація була значно вищою від початкової, оскільки частина молекул води увійшла до складу гідрату). Стабільність частини гідратних включень, в присутності концентрованого інгібітору, наприклад, зберігалась тривалий час (близько 40 хв) при підвищенні температури до -3°C і тискові 6,4 МПа, або при температурі мінус 32 °C і тискові 0,6 МПа (рис.3.16).

Також передбачається, що аналогічний процес перекристалізації газогідрату в лід при від'ємній температурі спостерігається протягом всього періоду дисоціації газогідрату.

Отже, в системі «розчин інгібітору високої концентрації – газогідрат – газ», у процесі перекристалізації газогідрату в умовах наближених до рівноважних, можуть виникати мікрозони переохолодженої води, яка за відсутності доступу молекул газу кристалізується в лід.



Рисунок 3.16 – Уповільнена дисоціація попередньо утвореної твердої фази при контактуванні 70% розчині метанолу газової суміші (P = 0,6 МПа, T = - 32 °C)

Таким чином, після переохолодження досліджуваного зразка (газової суміші і розчину інгібітору високої концентрації), вище за рівновагу гідратоутворення, утворена тверда фаза матиме у своєму складі газогідрат і лід. Причому, газогідрат не контактує безпосередньо із розчином інгібітору, а знаходиться в льодовій оболонці і консервується шаром льоду. Результатом утворення такої структури твердої фази є її підвищена стабільність в нерівноважних умовах протягом відносно тривалого проміжку часу. Схему даного процесу представлено на рисунку 3.17.



Рисунок 3.17 – Схема механізму консервації гідрату шаром льоду в розчині інгібітору високої концентрації

Встановлений і описаний вище механізм фазових перетворень і складу компонентів пластової системи, в присутності концентрованого розчину інгібітору кінетичної дії, необхідно враховувати у випадку виникнення ускладнень в системах збору і підготовки нафтогазопромислової продукції.

Слід врахувати, що у випадку застосування хоча б інгібіторів термодинамічної дії, утворені пробки будуть складатись у значній мірі із льоду. Це в свою чергу повинно внести корективи у заходи для їх ліквідації.

3.7. Висновки до розділу III

1. Теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено спосіб (методику) оперативного встановлення параметрів повторної масової кристалізації газогідрату в пластових системах газогідратних родовищ, які піддались дисоціації, але не втратили властивість пам'яті гідратних структур, шляхом встановлення параметрів процесу у момент візуальної ідентифікації появи твердої фази газогідрату на міжфазній поверхні газової бульбашки або місця її виходу з рідини в реакторі в процесі підвищення тиску і/або зниження температури системи. Розроблено конструкцію лабораторної установки для його здійснення. Методика передбачає наступні операції:

1) на етапі підготовки створюється модель свердловинної продукції газогідратних родовищ, яка в процесі видобутку піддалась дисоціації газогідрату, але зберегла пам'ять гідратних структур, або в її складі залишились зародки гідратоутворення чи частина газогідрату. Для цього необхідно щоб, хоча б 20% води увійшло до складу газогідрату;

2) газогідрат дисоціюють, але за умов, які гарантують збереження у води пам'яті гідратних структур, або його частини, або зародків кристалізації. Такими умовами є короткотривала (тривалість залежить від початкової кількості газогідрату у зразкові) витримка зразка за атмосферного чи близького до атмосферного тиску і температури в межах 0 - 16 °C;

3) підготовлений таким чином зразок піддається охолодженню зі швидкістю 0,2-0,3 °С/хв з одночасним підвищенням тиску і періодичним перемішуванням для розчинення газу. Інтенсивність подачі передбачає різке підвищення тиску до рівня, що на 0,3-0,5 МПа нижче очікуваного значення масової кристалізації, а далі – лише для компенсації падіння тиску у результаті охолодження реактора і незначного його підвищення – до кінця експерименту (порядку 0,2-0,5 МПа);

4) газ подається через занурений у воду капіляр, що дозволяє підтримувати незмінним його склад в зоні дослідження, перемішувати прилеглий до капіляра об'єм рідини, а також продукувати бульбашки газу та збурення ними поверхні рідини в реакторі, як об'єкти контролю за процесом;

5) маркером повторного гідратоутворення, коли фіксуються відповідні термобаричні параметри, є утворення візуально видимих (при збільшенні в межах 50-70 разів) ознак наявності кристалів твердої фази на поверхні рідини в реакторі, бульбашках газу або капілярі.

У процесі експериментальних досліджень зафіксована прийнятна сходимість експериментальних і розрахунковх даних. Запропонований спосіб дозволяє

отримати об'єктивну інформацію про можливу поведінку даної системи при інтенсивній зміні параметрів в нерівноважних умовах. Наведені експериментальні дані отримано менш, ніж за 9 годин циклу досліджень, що практично на порядок оперативніше за традиційні методики визначення рівноважних параметрів гідратоутворення системи. Розроблена методика є актуальною для систем, які володіють пам'яттю гідратних структур. Однак, попереднє переведення частини води досліджуваного зразка через газогідратну форму, для надання їй властивості гідратних структур, дозволяє оцінити параметри гідратоутворення будь-якої пластової системи.

2. Експериментально зафіксовано і вперше теоретично обгрунтовано механізм аномальної стабільності газогідрату при його контактуванні з розчином інгібітору високої концентрації, який полягає в утворенні шару льоду на поверхні кристалів гідрату, що перешкоджає безпосередньому його контакту з інгібітором. Запропоновано наступний механізм протікання процесів в даній системі: в умовах, наближених до рівноважних, відбувається перекристалізація газогідрату; в процесі перекристалізації відбувається вертикальна міграція бульбашок газу; відтік газу із зони перекристалізації призводить до його дефіциту в переохолодженій воді і в результаті вона кристалізується в лід; оскільки перекристалізація відбувається на поверхні кристалів гідрату, відбувається їх консервація шаром льоду.

Результатом утворення такої структури твердої фази є її підвищена стабільність в нерівноважних умовах протягом відносно тривалого проміжку часу. Встановлений і описаний вище механізм фазових перетворень і складу компонентів пластової системи, у присутності концентрованого розчину інгібітору термодинамічної дії, необхідно враховувати у випадку виникнення ускладнень в системах збору і підготовки нафтогазопромислової продукції. При цьому слід врахувати, що у випадку застосування, як мінімум, інгібіторів термодинамічної дії, утворені пробки будуть складатись у значній мірі із льоду. Це в свою чергу повинно внести корективи у заходи для їх ліквідації.

Розділ IV. ВАРІАНТИ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ВИДОБУВАННЯ, ПІДГОТОВКИ І ЗБЕРІГАННЯ ГАЗУ МОРСЬКИХ РОДОВИЩ

4.1. Варіанти технологічних схем сумісної розробки газових і газогідратних морських покладів

За результатами аналізу низки перспективних технологій запропоновано варіанти технологічного ланцюга сумісної розробки газових і газогідратних морських покладів, які передбачають видобування, підготовку і транспортування видобутої продукції у формі газу або газових гідратів. Приклад реалізації цих технологічних схем розглянули на модельному родовищі, де у верхній частині продуктивний пласт містить газовий гідрат, а у нижній – природний газ у вільному стані. Принципову технологічну схему сумісної розробки газогідратних і газових покладів, розглянули варіантах залежно від У двох способу транспортування продукції:

1) транспортування видобутого газу трубопроводом;

2) подачі видобутого газу на платформу і його підготовку (стиснення – CNGтехнологія, зрідження LNG-технологія, зв'язування у форму газового гідрату – NGH-технологія) [187, 188]. Враховуючи, що більшість морських родовищ, які відкриваються, відносяться до малих або є віддаленими від газотранспортної інфраструктури, найбільш вигідним є останній варіант його транспортування, тобто у складі газогідрату [7].

Принципова схема технологічного процесу сумісної розробки газового і газогідратного покладів у варіанті подачі видобутого газу у трубопровід представлена на рис. 4.1).

Спільну розробку морських покладів газу і газового гідрату пропонується реалізувати наступним чином.

Газоносний пласт розкривається свердловиною 1. Газогідратний – горизонтальною свердловиною 8 та починаючи з її вибою, гідромоніторною системою 7 здійснюється переведення гідратовмісної породи в склад гідросуміші. Перед подачею на гідромонітори високонапірий потік *VIII* підігрівається за рахунок енергії, отриманої у результаті спалювання частини видобутого газу у підігрівачі 10, розташованому на морському дні. Для підтримання процесу горіння газу до підігрівача 10 по лінії *XV* з видобувної платформи компресором 19 подається повітря.



Рисунок 4.1 – Принципова схема технологічного процесу сумісної розробки газових і газогідратних покладів: 1 – газова свердловина; 2 – гірнича виробка у гідратовмісній породі; 3 – осад породи; 4 – газова шапка; 5 – гідросуміш; 6 – забірна система; 7 – гідромоніторна система; 8 – свердловина у гідратовмісній породі; 9 насос; 10 – підігрівач; 11 – сепаратор очистки води; 12, 14 – сепаратор рідина-газ; 13 – трифазний сепаратор розділення гідросуміші; 15, 18, 19 – компресор; 16 – ежектор; 17 – надзвуковий сепаратор 3S; 20 – видобувна платформа; потоки: І – суміш газу і гідросуміш, збіднена на тверду фазу; ІІ – суміш води і глинистої фракції породи; ІІІ – газ із газогідратного покладу; IV – осад породи; V – вода після очистки; VI – вода конденсована; VII – газ (збагачений на С₃₊); VIII – вода після підігріву; IX – підігрітий газ; X – газ із газовидобувної свердловини; XI – рідка фаза із сепаратора; XII – об'єднаний потік газу; XIII – газ, збагачений С₃₊ і вуглеводневим конденсатом; XIV – осушений газ; XV – лінія подачі повітря; XVI – лінія відведення продуктів згорання

Продукти згорання (потік XVI) від підігрівача 10 відводяться на поверхню компресором 18. Із виробки 2 здійснюється відбір збідненої на породу гідросуміші і газу (потік I) забірної системи 6, який у робочому положенні підіймається до її склепіння. (При цьому на системі 6 частина отворів занурена у гідросуміш 5, а частина – знаходиться на рівні газової шапки 4. У результаті дисоціації газогідрату газ, що виділяється, підвищує тиск у виробці вище за початковий пластовий. Рівень цього перевищення (за умови, що він лежить за межами гідратної рівноваги) регулюється інтенсивністю відбору суміші газу, рідини і породи із виробки (потік I). Після виходу процесу видобутку на усталений режим, інтенсивність відбору суміші води і породи у потокові I відповідає витраті рідини (потік VIII) через гідромонітори 7. При цьому, частка газу у відібраній суміші (дебіт свердловини) відповідатиме вмісту газового гідрату в переробленій породі. Оскільки до забірної системи 6 надходять одночасно газ і гідросуміш, подальший їх транспорт відбувається у режимі газліфту.

Потік *I* надходить до трифазного сепаратора 13 і розділяється на газ (потік *III*), воду з глинистою фракцією породи (потік II) і гідросуміш збагачену на породу (потік IV). Потік IV закачується у відпрацьовану виробку. Відібраний у сепараторі 13 газ (потік III) подається на лінію всмоктування ежектора 16. Високонапірним потоком ежектора 16 виступає попередньо очищений у сепараторі 14 газ, видобутий зі свердловини 1 (потік X). Рідка фаза із сепаратора 14 подається до сепаратора 13. Вода з глинистою фракцією породи (потік II) надходить до сепаратора 11 для її очистки. Із сепаратора 11 тверда фаза, в складі концентрованої гідросуміші, утилізується у складі потоку IV. Очищена вода (потік V) у підігрівачі 10 нагрівається і під високим тиском подається до гідромоніторів 7 у якості робочої рідини. Об'єднаний у ежекторі 16 газ із газовидобувної свердловини і отриманий у результаті дисоціації газогідрату (потік XII) надходить ДО надзвукового 3S сепаратора 17 для осушки. Осушений до необхідного рівня точки роси по воді і вуглеводням газ (потік XIV) подається у трубопровід чи на видобувну платформу для подальшого підготовки (стиснення, зрідження чи зв'язування у газогідратну форму). Відділена у надзвуковому сепараторі 17 суміш

збагаченого на C_{3+} газу і рідкої фази (потік *XIII*) надходить в сепаратор 12. Із сепаратора 12 конденсована вода (потік *VI*) додається до потоку *V* очищеної води. Вуглеводневий конденсат і газ із сепаратора 12 (потік VII) надходять до підігрівача 10, де розділяється на два потоки. Частина газу і конденсат спалюється для отримання теплової енергії, а інша частина газу – підігрівається при проходженні через теплообмінний колектор блоку 10 і компресором 15 подається у затрубний простір свердловини 1 для забезпечення безгідратного режиму її експлуатації. Циркуляція підігрітого газу по кільцевому просторі до вибою свердловини, а далі – разом з основним потоком газу, що видобувається, – по ліфтовій трубі і шлейфі, забезпечить її безгідратну експлуатацію без застосування інгібіторів процесу.

Таким чином, запропонований варіант технології дозволить здійснювати одночасну сумісну розробку газових і газогідратних покладів, розташованих на одній площі на різних інтервалах глибин з можливістю забезпечення безгідратного режиму видобутку.

4.2. Переведення газу морських родовищ у склад газогідрату за рахунок альтернативних джерел енергії з метою його транспортування і зберігання

Для України сьогодні однією з найактуальніших проблема є енергетична, зокрема диверсифікація джерел постачання вуглеводнів. Крім того, скорочення запасів видобувних вуглеводнів активізує пошук їх нових джерел, технологій їх видобутку, транспортування і акумулювання. При цьому, останніми роками спостерігається загальносвітова закономірна тенденція збільшення частки морських родовищ нафти і газу. Проте існуючі технології транспортування газу у багатьох випадках виявляються малоефективними. Це, наприклад, стосується віддалених і малих морських родовищ.

Понад 50% запасів природного газу відносяться до важковидобувних або собівартість видобутку цього газу буде за межами рентабельності через віддаленість від ринків збуту і відсутністю відповідної транспортної інфраструктури. Прокладання трубопроводу до цих родовищ чи будівництво інфраструктури LNG-технології є нерентабельним. На даний час вже понад 30% газу транспортується танкерами у скрапленому стані. Проте LNG проекти будуть конкурентоздатними тільки у випадку значних об'ємів газу, а також при здійсненні транспортування на значну відстань [187]. У той же час, на сьогодні ведуться активні роботи по розробленню NGH-технології, в основі якої лежить здатність молекул води і газу утворювати відносно стабільні сполуки – газові гідрати. Згідно досліджень, газогідрат за відповідних термобаричних умов досить тривалий період часу може залишатись у стабільному стані, отже його можна використовувати з метою транспортування значних об'ємів природного газу на значні відстані і тривалого зберігання [7, 188, 189].

Технології транспортування газу у складі газогідратної суспензії та гранул розроблено в Норвегії і Японії [189-191]. У роботі [192] наведено ряд переваг газогідратної технології транспортування газу у складі газогідрату. Наприклад, порівняно з капітальними витратами NGH- і LNG-технологій, NGH-технологія на 23 – 27% виявилась ефективнішою.

Беручи до уваги, що дана газогідратна технологія може функціонувати незалежно від існуючої газотранспортної системи та бути мобільною, актуальним завданням є також оцінка принципової можливості реалізації на її основі конкурентоздатного технологічного ланцюга від родовища до споживача.

У той представлені газогідратної же час, на користь технології транспортування газу аргументи не були переконливими, щоб залучити достатньо ресурсів для удосконалення і практичного впровадження. Одна з причин цього полягає в тому, що доводи базувались на тому, що виробництво газогідрату і процес його регазифікації здійснювались за рахунок дорогої енергії традиційних енергоносіїв (наприклад, видобутого газу). Отже у собівартість газогідрату включали його вартість. Однак операції утворення і дисоціації газогідрату є найбільш енерговитратними (до 70% енерговитрат) у цій технології. Отже, способу конкурентоздатність транспортування i зберігання покращити вуглеводневого газу у формі газогідрату можна у випадку суттєвого зменшення собівартості процесів виробництва і регазифікації газогідрату (тобто собівартості фазових переходів системи «газ – газовий гідрат – вода»).

Враховуючи особливості технології видобування газу морських родовищ та властивості гідратів вуглеводневих газів, собівартість виробництва газогідрату можна кардинально зменшити за умови виконання даної операції за рахунок енергії альтернативних джерел. У випадку традиційного транспортування природного газу трубопроводом, запас пластової енергії потоку газу (мірою якої є тиск) досить швидко і безповоротно витрачається в процесі тертя (дисипація). У той же час, оточуюче морське середовище суттєво ускладнює будівництво і експлуатацію морських трубопроводів. Але, дивлячись з точки зору реалізації NGH-технології, у якості якісного холодоагенту для утилізації теплової енергії гідратоутворення доцільно використати морську воду. Вона має відносно низьку і постійну температуру, а також доступна у необмеженій кількості. Крім того, з цієї води буде будуватись кристалічна решітка газогідрату. (При цьому, на швидкість гідратоутворення впливає рівень переохолодження системи.)

Реалізація процесу виробництва газогідрату в районі видобутку природного газу дозволить також ефективно використати енергію продуктивного пластову і не нести додаткових витрат на компримування газу. Враховуючи порівняно високу видобутого зі свердловини газу і теплопровідність температуру металу трубопроводів і підводного обладнання, систему «морська вода – металева труба» можна вважати ефективним теплообмінником. Також слід відмітити, що за наявних технологій збору і підготовки продукції, суттєві ресурси (інгібітори гідратоутворення) і значна частина енергії пласта, в процесі дроселювання сирого сепарація), запобігання газу (низькотемпературна витрачаються на гідратоутворення.

Отже, несприятливі з точки зору існуючих технологій розробки морських газових родовищ параметри і властивості морського середовища для газогідратної технології дозволяють суттєво підвищити її ефективність. Таким чином, видобуту продукцію морських родовищ газу цілком можливо транспортувати і зберігати в складі газового гідрату. Газогідрат при цьому доцільно виробляти, використовуючи для цього енергію наявних альтернативних джерел, а також ресурси і властивості морського середовища.

Але для оцінки рівня конкурентоздатності газогідратної технології переведення видобутого газу до складу гідрату і перспектив її впровадження, суттєвою є оцінка принципової можливості здійснення даного процесу за рахунок енергії газового потоку і морської води (при контактуванні води і газу у вертикальній трубі) та визначення основних параметрів процесу.

Оскільки натурні випробування і експериментальні лабораторні дослідження потребують суттєвих фінансових ресурсів, на даному етапі досліджень було розроблено наступну математичну модель процесу.

Розглядаємо вертикально розташовану трубу (рис. 4.2), яка з'єднує морську видобувну платформу і газову свердловину діаметром (*d*) 0,3 м. По трубі переміщається газ, видобутий зі свердловини. На деякій глибині (відстані) від устя свердловини газ дроселюється до тиску 5 МПа і у результаті розширення – охолоджується.



Рисунок 4.2 – Схема технологічного процесу переведення газу морських родовищ у газогідратну форму, його транспортування і зберігання

Відразу за дросельним пристроєм в трубу струминним насосом подається морська вода у кількості, яка відповідає співвідношенню об'ємів газ-вода не менше, як 1/56 за н.у. (при тискові в трубі 5 МПа – 1/1,15). Далі трубою рухатиметься суміш зі значним міжфазним контактом. Термобаричні параметри в трубопроводі відповідатимуть умовам гідратоутворення. Тому в потокові утворюватиметься газовий гідрат. Інтенсивність екзотермічного процесу гідратоутворення буде визначатись ефективністю теплообміну між морською водою і сумішшю у трубі. Однак, введення води в потік збільшує витрати на його прокачування і підтримання потрібної депресії на вибої свердловини.

Тому, для визначення точки розміщення вузла введення морської води і дросельного пристрою по висоті ліфтової труби, необхідно встановити інтервал на якому газ повністю перейде у газогідратну форму (довжину труби-реактора).

На рисунку 4.3 представлено криву 1, яка відповідає рівноважним параметрам утворення газогідрату для газу наступного складу: CH₄ – 93,1 %, C₂H₆ – 4,9%, C₃H₈ – 2,0% і дистильованої води. Дана крива описується наступною залежністю у логарифмічних координатах:



Рисунок 4.3 – Рівноважні параметри стабільності газового гідрату для системи «природний газ – прісна вода» (крива 1) та «природний газ – морська вода в трубі-реакторі змінної мінералізації» (крива 2); 3 – область рівноважних параметрів гідратоутворення в трубі-реакторі суміші природного газу і морської води

До труби-реактора подається морська вода. Концентрація у воді розчинених солей, наприклад, Чорного моря становить 2,0%. Проте іони цих солей й інші

(4.1)

домішки до складу гідрату не входять. Отже, концентрація іонів солей у воді, яка не увійшла до складу газогідрату, протягом процесу гідратоутворення поступово зростає (згідно розрахунку до 4,2%). Така їх концентрація зміщує рівноважну криву гідратоутворення системи «природний газ – газогідрат – прісна вода» вліво на 1,07 - 2,31К (рис. 4.4).



Рисунок 4.4 – Залежність зниження температури гідратоутворення природного газу від умісту солей у воді [185]

На рисунку 4.3 наведено рівноважну криву гідратоутворення (крива 2) із урахуванням процесу концентрування іонів розчинних солей для максимальної їх концентрації. За отриманими даними визначили параметри гідратоутворення суміші в трубі: температура на початковій ділянці труби ($T_{поч}$) – 278 К, на кінцевій – ($T_{кін}$) – 280 К, тиск на початку труби ($P_{поч}$) – 5,0 МПа, в кінці ($P_{кін}$) – 3,0 МПа. На рисунку 4.3 наведено область 3, яка відповідає даним параметрам.

Температура суміші по довжині труби-реактора буде поступово змінюватись. Оскільки газогідрат може формуватись по всій його довжині, а об'єм газу визначатиметься інтенсивністю його входження у склад гідрату і тиском у відповідній точці труби, густина суміші також буде змінюватись по її довжині і стане максимальною у момент зникнення газової фази. Для гарантованого попередження закупорювання труби-реактора гідратом, його концентрацію в суміші брали на рівні 33%. Виходячи з цього, густина суміші ($\rho_{сум}$) склала 1004,6 кг/м³. (Початкова густина суміші води і газу в зоні контакту становить 722,6 кг/м³). При цьому режим руху газорідинної суміші приймали снарядного (пробкового) типу (газові бульбашки перекривають переріз труби-реактора і чергуються з гідратними частинками та рідиною). Швидкість потоку ω склала 0,35 м/с, число Рейнольдса – 103960. Тому рух суміші буде турбулентним. Її швидкість в центрі та пристінній області наближено буде рівною. Отже, визначення температури по діаметру труби-реактора є недоцільним.

Розміри бульбашок газу впливають на однорідність суміші і швидкість їх руху. Крім того, швидкість гідратоутворення залежить від площі контакту фаз. Тому для підвищення інтенсивності утворення газогідрату газові бульбашки повинні мати мінімальні розміри.

Початкову температуру газорідинної суміші ($T_{поч}$) із урахуванням температури морської води (T_{M}) – 278 К, відповідного рівня дроселювання газу і співвідношення вода – газ в суміші прийняли на рівні 273,3 К. Отже $T_{M} > T_{поч}$. Тому на початку труби-реактора теплова енергія через його стінку надходитиме ззовні і нагріватиме суміш. Процес триватиме до досягнення температурної рівноваги і включатиме. При подальшому виділенні енергії гідратоутворення температура суміші стане вищою за морську воду і почнеться зворотний процес.

Теплопередача від морської води через стінку труби-реактора до газорідинної суміші описується залежністю:

$$Q_{\rm M} = k \big({\rm T}_{\rm M} - {\rm T}_{\tau_1} \big) S_{\rm пов} \tau_1 = 2k \big({\rm T}_{\rm M} - {\rm T}_{\tau_1} \big) \pi r \varpi \tau_1^2, \qquad (4.5)$$

де $Q_{\rm M}$ – кількість тепла, що надходить до труби-реактора, Дж; Т τ_1 – температура суміші у трубі-реакторі, що змінюється протягом часу τ_l , К; τ_1 – час, с; $S_{\rm пов}$ – площа поверхні труби-реактора, м²; ω – швидкість переміщення суміші в трубі-реакторі, $\omega = 0.35$ м/с; r – радіус труби-реактора, м; k – коефіцієнт теплопередачі, Вт/(м²·K), де

$$k = \frac{1}{1/\alpha_{\rm M} + \delta_{\rm CT.}/\lambda_{\rm CT.} + 1/\alpha_{\rm CYM.}},$$
(4.6)

де α_м – коефіцієнт тепловіддачі морської води, Вт/(м²·K); λ_{ст} – коефіцієнт теплопровідності сталі, Вт/(м·K); α_{сум} – коефіцієнт тепловіддачі газогідратної суміші, Вт/(м²·K); δ_{ст} – товщина стінки труби-реактора, м.

Виділення енергії при утворенні газового гідрату:

$$Q_{\rm rr} = Hm_{\rm rr} = HV\rho_{\rm rr} = H\pi r^2 \omega \tau_1 \rho_{\rm rr}, \qquad (4.7)$$

де Q_{rr} – кількість енергії, що виділяється при утворенні гідрату, Дж; H – ентальпія гідратоутворення, Дж/кг; m_{rr} – маса утвореного газогідрату, кг; V – об'єм утвореного газогідрату, м³; ρ_{rr} – густина утвореного газогідрату, кг/м³.

Зміна запасу телової енергії суміші (Q_{κ}) в об'ємі ділянки труби-реактора $S_{\text{пер}}\omega\tau_1$ за час τ_1 дорівнює сумі значень $Q_{M} + Q_{\Gamma\Gamma}$ і становить:

$$Q_{\kappa} = c\rho_{\rm сум}S_{\rm пер}\omega\tau_{1}(T_{\rm поч} - T_{\tau 1}) = c\rho_{\rm сум}\pi r^{2}\omega\tau_{1}(T_{\rm поч} - T_{\tau 1}), \qquad (4.8)$$

де ρ_{cym} – густина водогідратної суміші, кг/м³; *с* – питома теплоємність водогідратної суміші, Дж/(кг·К).

Оскільки $Q_{\rm M} + Q_{\rm rr} = Q_{\rm k}$, тому

$$2k(\mathbf{T}_{\mathsf{M}} - \mathbf{T}_{\tau_1}) \cdot \tau_1 + Hr\rho_{\mathsf{\Gamma}\mathsf{\Gamma}} = \mathbf{c} \cdot \rho_{\mathsf{C}\mathsf{Y}\mathsf{M}} \cdot r(\mathbf{T}_{\mathsf{\Pi}\mathsf{O}\mathsf{Y}} - \mathbf{T}_{\tau_1}). \tag{4.9}$$

Процес тепловідведення триватиме і після завершення гідратоутворення (входження всього газу на даному інтервалі труби-реактора у склад гідрату) аж до досягнення температурної рівноваги.

Оскільки діаметр труби-реактора (d) значно менший за її довжину (L) (d << L), задачу про теплообмін розглядатимемо як одновимірну.

На рис. 4.5 представлено фізичну модель розподілу температури у трубіреакторі. Він знаходиться у тепловій рівновазі з морською водою, тобто його початкова температура становить 278 К. Температура труби реактора описується описується функцією $T_c(x, 0) = f(x)$.

Газові гідрати можуть утворюватися по всій довжині труби-реактора. Даний процес буде супроводжуватись підвищенням температури, а також густини його вмісту за законом:

$$\Delta \rho = a \ln(x - b), \tag{4.10}$$

де *х* – довжина труби-реактора, м; *b* – стала.

Тепло екзотермічного процесу гідратоутворення у трубі прийняли як його джерело. Оскільки бічна поверхня труби-реактора неізольована, то за законом Ньютона відбувається постійний теплообмін між нею і морською водою.



Рисунок 4.5 – Фізична модель розподілу температури у стержні (трубі-реакторі)

Після входження всього газу у склад гідрату виділення теплової енергії припиниться, але відведення від труби-реактора морською водою продовжиться. Тому місце завершення процесу гідратоутворення по його довжині наближено відповідає початку зниження температури.

У диференціальному рівнянні тепловіддачу в оточуюче середовище від бічної поверхні врахували як джерело тепла з від'ємним знаком.

Для виведення рівняння, яке описує процес теплообміну, виділимо деякий об'єм труби dxdS. Тоді через стінку площею dS_{AB} за якийсь проміжок часу τ надійде $q_x dS d\tau$ теплової енергії і $dS_{CD} - q_{x+dx} dS d\tau$. Через неізольовану бічну стінку за одиницю часу відводиться енергії:

$$q_{S\Pi OB} dS_{\Pi OB} d\tau = k(T_c - T_M) 2\pi r dx d\tau, \qquad (4.11)$$

де *T*_c – температура поверхні труби, К.

По довжині труби утворюється газовий гідрат з виділенням теплової енергії, а також змінюється густина суміші за фомулою:

$$Hdm_{\rm rr} = H \cdot d\rho \cdot dS \cdot dx \tag{4.12}$$

де *dm*_{гг} – зміна маси утвореного газового гідрату, кг.

Виділений об'єм труби-реактора акумулює теплової енергії:

$$(q_{x+dx} - q_x) \cdot dS \cdot d\tau = q_{SnoB} \cdot dS_{\Pi OB} \cdot d\tau - H \cdot d\rho \cdot dS \cdot dx.$$
(4.13)

Наслідком цього є підвищення його температури $c\rho(T_{\kappa i \mu} - T_{nov}) \cdot dSdx.$

Зміна кількості теплової енергії за одиницю часу у виділеному об'ємі складе:

$$(q_{x+dx} - q_x) \cdot dS - q_{Snoe} \cdot dS_{noe} + H \cdot d\rho \cdot dS \cdot dx / d\tau = c \cdot \rho \cdot (T_{\kappa i \mu} - T_{noy}) \cdot dS \cdot dx / d\tau.$$
 (4.14)

Тоді зміна теплової енергії в ньому із врахуванням руху суміші складе:

$$\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{2k}{r} (\mathbf{T}_{\rm c} - \mathbf{T}_{\rm M}) + \frac{\mathrm{H}d\rho}{d\tau} = \mathbf{c} \cdot \rho \cdot (\frac{\partial T}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial x}), \qquad (4.15)$$

Рівняння, яке описує зміну температури суміші у трубі-реакторі має вигляд:

$$\lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{2k}{r} (T_c - T_M) + \frac{Hd\rho}{d\tau} = c \cdot \rho \cdot (\frac{\partial T}{d\tau} + \omega \frac{\partial T}{\partial x}), \qquad (4.16)$$
$$0 < \tau, \ 0 < x < \infty,$$

Функція $T_c(x, \tau)$ описує зміну температури у трубі-реакторі і початкові умови:

$$T_{c}(x,0) = T_{cym}, \qquad T_{M} = T_{CYM} \ r = R$$
 (4.17)

де *Т*_{сум} – температура суміші, К.

Граничні умови для початкової ділянки стержня:

$$T_{c}(0,\tau) = T_{cym}$$
для $0 < \tau$. (4.18)

Завершення процесу гідратоутворення в трубі-реакторі відповідатиме точці де теплова енергія перестане виділятись (перестане працювати внутрішнє джерело). Тому в трубі-реакторі протягом часу τ температура водогідратної суміші поступово знизиться та стабілізується на рівні температури морської води ($T_{\rm M}$). Оскільки прийняли, що труба-реактор є напівобмеженою, гранична умова для протилежного кінця буде наступною:

$$T_{c}(\infty,\tau) = T_{M} \quad \text{для} \quad \tau > 0. \tag{4.19}$$

Точка завершення процесу утворення газових гідратів відповідатиме початку зниження температури суміші у трубі-реакторі – точка *H* на рис. 4.6.



Рисунок 4.6 – Схема процесу теплообміну між трубою і морською водою

Чисельний розв'язок даної задачі реалізували методом кінцевих різниць (методом сіток) у середовищі Matlab. На рис. 4.7. представлено діаграму динаміки теплообміну у вертикальній трубі-реакторі в процесі гідратоутворення.



Рисунок 4.7 – Динаміка теплообміну у трубі-реакторі в процесі гідратоутворення

Для прикладу розглянули динаміку теплообміну за період 168 год (7 діб) (рис. 4.9). Згідно аналізу отриманих даних, газ у суміші повністю перейде у склад гідрату на ділянці труби-реактора довжиною близько 300 метрів (вертикальна лінія на рисунку 4.8).



Рисунок 4.8 – Динаміка теплообміну у трубі протягом 168 год (7 діб)

Динаміка зміни температури з часом в кінці інтервалу труби-реактора довжиною 300 м представлено на рисунку 4.9. Відповідно до рис. 4.9 усталеного режиму дана система досягає в кінці другої доби від початку процесу звязування видобутого газу у склад гідрату.



Рисунок 4.9 – Динаміка зміни температури суміші протягом 168 годин (7 діб) на ділянці труби довжиною 305м

Отже, за результатами математичного моделювання процесу гідратоутворення у трубі-реакторі можна зробити наступні висновки.

1. Виходячи з того, що $x \to \infty$, відбувається охолодження стержня (водо гідратної суміші) до рівня морської води $T(x, \tau) \approx T_{M}$.

2. Точка по довжині труби-реактора де газ повністю увійде у склад газового гідрату наближено відповідами початку зниження температури.

3. Для заданих умов довжина інтервалу труби-реактора для зв'язування видобутого газу у склад газогідрату становитиме близько 300 м.

Таким чином, обґрунтовано енергоефективний спосіб переведення газу морських родовищ у газогідратну форму, згідно якого найбільш енергоємну операцію – гідратоутворення передбачається реалізувати за рахунок енергії продуктивного пласта (тиску газу) і морської води.

Показано можливість здійснення тепломасообмінних процесів в ліфтовій трубі і теплообмін між нею і морською водою для переведення видобутого газу у склад гідрату.

Основні моменти технології:

1) для максимального використання пластової енергії – дроселювання газу до тиску, дещо вищого за рівноважний гідратоутворення у трубі-реакторі.

2) ефективне барботування газу у воду для створення максимального міжфазного контакту;

3) створення умов ефективного теплообміну ліфтового підйомника із морською водою (наприклад за рахунок його оребрення).

Отже, запропонована газогідратна технологія створює важливі передумови розробки малих та віддалених родовищ газу, підвищення ефективності й конкурентоздатності технології морського транспортування природного газу у газогідратній формі.

4.3. Зберігання газу в складі газогідрату у наземних мобільних сховищах

Як зазначено вище, актуальною проблемою у багатьох випадках є накопичення і зберігання природного газу. Альтернативою існуючим технологіям є його транспортування і зберігання у газогідратній формі.

Зберігання газового гідрату потребує підтримання відповідних термобаричних параметрів для запобігання регазифікації. Проте, за відповідних умов газовий гідрат може деякий час існувати у метастабільному стані у результаті прояву ефекту самочинної консервації або після примусової консервації шаром льоду [7, 196, 197]. Крім того, обов'язковою умовою надійного зберігання газового гідрату є організація його ефективної герметизації для попередження втрат природного газу і накопичення вибухонебезпечної суміші газу і повітря.

На сьогодні відомо ряд способів зберігання газового гідрату, наприклад, описаного в патенті US 5964093. Звичайно, сухий газовий гідрат, порівняно із сумішшю води і газогідрату, є більш ефективно формою його зберігання, оскільки питомий вміст газу в ньому суттєво вищий. Однак, кращим варіантом є формування газогідрату у монолітні блоки. У такій формі газогідрат придатний до зберігання і транспортування за температури до -3 °C і атмосферного тиску. Крім того, охолоджені при формуванні блоки можуть протягом досить тривалого часу залишатися у стабільному стані без додаткового охолодження. Отже, для

газогідрату, який підготовлено таким чином, достатніми умовами зберігання є забезпечення термоізоляції і герметизації.

Існує ряд проектів, наприклад описаний в патенті №US5964093, які передбачають використання наземних чи частково заглиблених капітальних споруд, побудованих із традиційних будівельних матеріалів.

Проте споруди із металевих конструкцій, залізобетонну або цегли не можуть забезпечити ефективну герметичність і якісну термоізоляцію газогідрату. Отже вони виконуватимуть переважно роль несучої конструкції для кріплення ізоляційних матеріалів.

Також, дані конструкції не відповідають ряду вимог конкурентоздатних енергетичних проектів, наприклад мобільність (дані споруди є капітальними) і оперативність (тривалий час їх зведення). Однак відомо, що якісну термоізоляцію споруди може забезпечити відносно малий шар пористого матеріалу (мінеральна вата, пінопласт і ін.), а якісну герметизацію за умови відносно низького тиску (наприклад, 0,2-0,3 МПа) – плівка із полімерного матеріалу незначної товщини [198]. Досить високий тепловий опір чинять матеріали із закритими сферичними бульбашками діаметром 0,1-2,0 мм. Повітря у них практично нерухоме і має найменшу з усіх матеріалів теплопровідність 0,023 Вт/м·К [199].

Захист об'єкту від атмосферного впливу можна, наприклад, забезпечити за допомогою м'яких укриттів пневматичних споруд [200, 201]. При цьому, сучасні покриття на основі поліефірні забезпечать високі експлуатаційні характеристики даних споруд протягом 15-20 років [201].

Беручи до уваги низьку щільність пористих матеріалів і малу питому масу плівкового покриття на одиницю поверхні сховища, маса його крівлі, виготовленої із цих матеріалів, буде порівняно незначною. Беручи до уваги це, застосування капітальних споруд для кріплення таких елементів є недоцільним.

Тому у якості сховищ для зберігання газового гідрату, сформованого у блоки, пропонується використати наземні споруди газоопорного типу, вкриті м'якою газонепроникною оболонкою. Дані споруди являють собою конструкції, які підтримуються газовою подушкою. Однак, тиск в них вище за атмосферний лише для забезпечення зусилля для утворення куполоподібної форми і компенсації маси самої оболонки (в межах тиску – 0,01 – 1,0 МПа) [202-203].

Аналіз особливостей конструкції і характеристик газоопорних оболонкових споруд, з метою використання у якості сховищ для зберігання газогідрату, дозволив оцінити їх недоліки і переваги. По-перше, вони дозволяють забезпечити достатню герметичність споруди і обмежити вплив атмосферних явищ. Також їх можна легко демонтувати, транспортувати і швидко монтувати, тобто розглядати як мобільні технологічні об'єкти.

М'яка оболонка є основним елементом даних об'єктів. Але термічний опір таких споруд малий [202]. Тому для підтримання оптимальної температури вони потребують їх кондиціювання (при зберіганні газового гідрату – охолодження). Враховуючи вартість виробництва холоду, експлуатувати такі споруди без організації додаткової термоізоляції у якості гідратосховищ недоцільно.

Одним із варіантів підвищення термічного опору даних споруд є використання дво- і тришарових покриттів. Однак, термічний опір запірного шару газу суттєво росте тільки до відмітки 0,3 м [200]. Наприклад, коефіцієнт теплопровідності розглянутих в роботі [202] двошарових укриттів складав 2,8 - 3,4 Вт/(м²·К). Суттєвий тепловий потік надходитиме в сховище навіть крізь двошарове покриття незалежно від зовнішньої температури.

Відомо, що термоізоляційні властивості матеріалів визначаються їх пористістю. Пори заповнюються газом з незначною теплопровідністю. Як термоізоляційні, поміж інших, використовуються матеріали, що представляють собою полімери, спінені перед початком тверднення. Тверднення, у цьому випадку, потрібне для виготовлення термоізоляційних панелей певної форми і розміру для зручності їх застосування і транспортування.

Однак, фазовий стан бульбашок матеріалу не впливає на його теплоізоляційні властивості. Тому використання твердих пористих термоізоляційних матеріалів обумовлене зручністю їх використання. У випадку газоопорних оболонкових споруд, застосування твердих термоізоляційних матеріалів буде неприйнятним, оскільки це суттєво ускладнить конструкцію сховища, а отже підвищить їх вартість та суттєво погіршить їх функціональні характеристики, наприклад, мобільність.

Враховуючи сказане вище, пропонується у якості термоізоляційного матеріалу газоопорних оболонкових споруд для можливості їх використання у якості сховищ газових гідратів використати рідкі полімерні піни. Відповідний шар піни, що не твердне, дозволить забезпечити необхідний термічний опір для ефективної термоізоляції сховища, але при цьому не погіршить їх конструктивні і експлуатаційні характеристики. У випадку застосування оболонки-укриття із прозорого матеріалу, цей шар зможе пропускати в сховище частину розсіяного сонячного проміння. Це дозволить у певному інтервалі здійснювати регулювати надходження теплової енергії сонця до сховища.

Додатково, для збільшення рівня надходження сонячної енергії в сховище, можна передбачити можливість швидкої заміни (відбору чи руйнування) певного об'єму рідкої піни інертним газом.

Принципову схему такого сховища, доповненого комплексом відповідного обладнання для реалізації технологічного процесу зберігання і регазифікації газогідрату, представлено на рисунку 4.10.

Його основними елементами є укриття, основа і допоміжне обладнання. Укриття гідратосховища складається хоча б із двох еластичних газонепроникних оболонок, простір між заповнено рідкою полімерною піною. якими Гідратосховище обладнане наступними системами: генерування піни і відбору продуктів її руйнування; кондиціювання сховища (охолодження і підігріву); відбору газу та води. Система генерування піни передбачає подачу виробленої піни у верхню частину простору між внутрішньою і зовнішньою оболонками. При цьому між оболонками сховища на рівні основи розміщено систему відбору продуктів руйнування піни.

Будівництву даного мобільного гідратосховища передує вибір місця його розташування, безпосередньо біля споживача газу. Для максимальної енергоефективності технології, здійснюється уточнення теплового балансу технологічного ланцюга виробництва, зберігання і регазифікації газогідрату. При цьому визначається глибина охолодження газового гідрату в процесі виробництва із врахуванням тривалості і параметрів транспортування і зберігання.



Рисунок 4.10 – Принципова схема гідратосховища на стадії зберігання газогідрату: 1 – газовий гідрат; 2 – нижнє полотно укриття; 3 – шар рідкої піни; 4 – верхнє полотно укриття; 5 – система зовнішнього армування укриття у вигляді сітки із канатів; 6 – перфоровані труби системи відбору газу і води з-під укладки газогідрату; 7 – система герметичного з'єднання полотен укриття і основи; 8 – покриття основи із непроникного для газу і води матеріалу; 9 – термоізоляційне покриття основи; 10 – резервуар для збору води; 11 – система підігріву теплоносія на основі сонячного колектора; 12 – блок підігріву теплоносія; 13 – блок холодильної установки; 14 – система повітряного охолодження; 15 – циркуляційний насос; 16 – система труб теплообмінника; 17 – система відбору газу; 18 – блок компримування газу; 19 – споживач газу

Потік теплової енергії від землі через основу сховища при його середньому значенні 17 Вт/м² [205] складе 0,03 МВт. Термоізоляція основи дозволить знизити його до 9 кВт. Після підготовки площадки основа сховища облаштовується шляхом послідовного вкладання шару термоізоляції 9 (рис. 4.11), покриття із водогазонепроникного матеріалу 8, теплообмінника у вигляді системи труб 16, системи жолобів і перфорованих труб 6 для відведення газу і води з під укладки газогідрату. Після підготовки основи на неї щільно вкладаються попередньо сформований у блоки газогідрат 1.

Конструкція м'якого укриття гідратосховища складається як мінімум із двох непроникними для газу і води полотен 2 із сонцевідбивним шаром на верхньому і шару рідкої піни 4 між ними. Конструкція м'якого укриття гідратосховища складається шару рідкої піни між кількома непроникними для газу і води полотнами 2 і 4 із сонцевідбивним шаром на верхньому. Для підвищення тиску газу при відборі, механічної міцності і стійкості вітру, укриття гідратосховища фіксується системою зовнішнього армування у вигляді сітки із канатів 5. Для надійної герметизації гідратосховища система 7 ущільнює з'єднання між полотнами укриття і основою Утворений ізольований простір газовивідною лініє 17 приєднується до компресора 18.

Для підвищення ефективності технології зберігання газу у газогідратній формі та підтримання стабільності газогідрату у сховищі у період його зберігання, регазифікації при відборі газу, передбачено використання альтернативних джерел енергії. Температурний режим гідратосховища забезпечується за рахунок акумульованого в газогідраті холоду і системи додаткового кондиціювання. Дисоціацію гідрату передбачено здійснювати у сховищі за рахунок енергії сонця. Керування температурою газового гідрату (охолодження при зберіганні і підігрів в процесі відбору газу) реалізується при прокачуванні охолодженого або підігрітого теплоносія через теплообмінник 16 в основі гідратосховища.

Охолодження теплоносія здійснюється холодильною установкою 13 або системою 14 повітряного охолодження. Охолодження чи підігрів теплоносія здійснюється за межами гідратосховища у системі підігріву теплоносія на основі сонячного колектора 11, підігрівачі блоку підігріву теплоносія 12, холодильній установці 13, системі 14 повітряного охолодження. Відбір природного газу з гідратосховища здійснюється шляхом контрольованої дисоціації газового гідрату в процесі прокачування теплоносія через теплообмінник 16. Підігрів теплоносія відбувається в основному за рахунок сонячної енергії (блок 11), а при її дефіциті – в блокові підігріву 12. Також додатково можна передбачити подачу сонячної енергії через прозорі ділянки укриття.

При тискові, який обмежується механічною міцністю укриття, газ по лінії відбору 17 надходить до блоку компримування 18, потім газорозподільною мережею на споживання. Особливості конструкції і потенційна мобільність дозволять розміщувати сховища газових гідратів безпосередньо біля споживача. Тому тиск подачі газу буде на рівні тиску газорозподільної мережі. Крім того, вода, що утворилася після плавлення газогідрату колектором 6 виводиться зі сховища до резервуару 10. Оскільки вода є прісною і структурованою (талою) вона придатна для використання в сільському господарстві або як технічна.

Термічний опір покриття, який характеризує теплозахисні характеристики газоопорного сховища, визначається за формулою:

де R_{cx} – приведений термічний опір покриття гідратосховища, м²·K/Вт; α_1 і α_2 . – коефіцієнти тепловіддачі зовнішнього та внутрішнього повітря, відповідно Вт/м²·K; δ_n – товщина газонепроникного полотна, м; R_3 – термічний опір запірного шару, м²·K/Вт; λ_n – коефіцієнт теплопровідності газонепроникного полотна, Вт/м·К.

Для розрахунку брали середню температуру для лісостепової зони січня (265 К) і липня (293 К) [206, 207]. Термічний опір покриття гідратосховища (*R_{cx}*) для літа складе 0,27 м²·К/Вт, для зими – 0,35 м²·К/Вт. Тоді взимку в сховище надходитиме тепло:

$$q_{3} = \frac{1}{R_{\rm cx.}} (t_{3} - t_{\rm cx}) \ ({\rm Br/m^{2}}), \tag{4.21}$$

де t₃ і t_{cx} – температура повітря, відповідно, ззовні і в сховищі, К.

$$q_3 = 1/0.35 (265 - 248) = 48.6 \text{ (Bt/m}^2),$$

Потік тепла в гідратосховищі влітку (q_л) становитиме [208]:

$$q_{\pi} = q_{c\partial} + k \cdot A_{\partial} =$$

$$= 1 / R_{3.\pi} (((t_{3} + p_{p} \cdot I_{pa\partial} / \alpha_{n}) - t_{cx}) + k \cdot (0.5 \cdot A \cdot K_{m} + p_{p} (I_{m} - I_{pa\partial}) / \alpha_{n})), \qquad (4.22)$$

$$q_{\pi} = 105 \text{ (BT/M}^{2}),$$

де A_{∂} – добове коливання потоку теплової енергії, Вт/м²; $q_{c\partial}$ – надходження теплової енергії у сховище середньодобове, Вт/м²; k – коефіцієнт зміни теплового потоку A_{∂} залежно від години доби; t_{3} , t_{cx} – температура зовнішнього повітря у липні та всередині сховища, К; p_p – коефіцієнт поглинання тепла сонячної радіації зовнішньою поверхнею сховища; $I_{pa\partial}$ – середньодобова кількість тепла сумарної сонячної радіації, яка потрапляє на поверхню сховища у найтепліший місяць, МДж/м²; a_n – коефіцієнт теплосприйняття зовнішньої поверхні сховища для теплого періоду року; K_m – максимальна амплітуда добових коливань температури повітря у найтепліший місяць року, °C; *I_m*, *I_{cp}* – максимальне та середньодобове значення суми сонячної радіації, МДж/м².

Результати розрахунків термодинамічних параметрів зберігання газогідрату в наземних газоопорних сховищах наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 — Параметри зберігання газогідратів природного газу в наземних газоопорних сховищах

Термодинамічні	Розрахунки для середньомісячної температури	
параметри	зима	літо
Термічні опори сховища, <i>R</i> _{cx} , м ² ·К/Вт	0,35	0,27
Тепловий потік до газогідрату		
без теплоізоляційного шару, q , Вт/м ²	48,6	105,0

Отже, як свідчать розрахунки (табл. 4.1), проблемним місцем є значний тепловий потік у сховище через покриття. Враховуючи термічний опір, теплова інерція двошарового покриття гідратосховища становитиме [202]:

$$D_{\rm m} = 0.27 \cdot R_{\rm cx} \sqrt{\lambda \rho c} \tag{4.23}$$

де D_n – теплова інерція; R_{cx} – термічний опір, м²·К/Вт.

$$D_{\rm II} = 0.27 \cdot 0.27 \cdot \sqrt{0.0244 \cdot 1.29 \cdot 717} = 0.4, \ D_n < 1.5$$

Таке покриття, згідно з (4.23), є безінерційним, хоча сам газогідрат має високу теплову інерційність. Для зменшення теплового потоку через двошарове покриття в сховище, а отже витрат на його охолодження, необхідно підвищити теплову інерцію та термічний опір покриття.

Розглянемо особливості зберігання гідрату природного газу на прикладі сховища місткістю 3 тис. т газогідрату (для зберігання близько 5,4 млн м³ н.у. природного газу). У якості покриття взяли двошарове армоване покриття товщиною 2 мм, яке має коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{nl} = 0,16$ Вт/м·К [209]. Тоді його термічний опір буде $R_{nl} = 0,002/0,16=0,0125$ м²·К/Вт.

Для заповнення простору між шарами покриття використано стійку піну щільністю 4,0 кг/м³, товщиною шару $\delta_{n1} = 1,5$ м та коефіцієнтом теплопровідності $\lambda_{n1} = 0,041$ Вт/(м·К).

Повний тепловий баланс гідратосховища описується рівнянням:

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_0 = 0, (4.24)$$

де Q_1 – зовнішній тепловий потік до сховища, Дж; Q_2 – тепловий потік від поверхні землі, Дж; Q_3 – холод, акумульований газогідратом, Дж Q_{∂_2} – додаткове охолодження, відведення тепла, Дж.

Для запобігання дисоціації газогідрату додаткове охолодження сховища повинно компенсувати кількість тепла, що надходить ззовні вище рівня його стабільності. Для визначення величини теплових потоків, які надходять до сховища через покриття ззовні (Q_1) необхідно встановити теплозахисні характеристики сховища. Приведений термічний опір покриття (R_{cx1}) визначимо за формулою:

$$R_{cx1} = \frac{1}{\alpha_3} + \frac{2\delta_{n1}}{\lambda_{n1}} + \frac{\delta_{n2}}{\lambda_{n2}},$$
 (4.25)

де R_{cxl} – приведений термічний опір покриття гідратосховища, м²·К/Вт; α_3 – коефіцієнт тепловіддачі зовнішнього повітря, Вт/(м²·К); $\delta_{nl.}$ – товщина шару покриття, м; λ_{nl} – коефіцієнт теплопровідності покриття, Вт/м·К; δ_{n2} – товщина шару стабільної піни, м; λ_{n2} – коефіцієнт теплопровідності шару стійкої піни, Вт/м·К.

На основі виконаних обчислень приведений термічний опір покриття гідратосховища (*R_{cx1}*) (товщина шару стійкої піни 1,5 м) для зими і літа складе 37,78 і 37,62 м²·К/Вт, відповідно. Тоді взимку в гідратосховище надходитиме ззовні тепла:

$$q_{31} = \frac{1}{R_{\text{cx1}}} (t_3 - t_{\text{cx}}) \text{ (BT/M}^2), \qquad (4.26)$$

де t_3 і t_{cx} – температура повітря відповідно ззовні і в сховищі, °С.

$$q_{31} = \frac{1}{37,78} (265 - 248) = 0,45 \,(\text{Bt/m}^2),$$

Враховуючи площу поверхні сховища, сумарний тепловий потік у сховище через покриття у зимовий період складе Q_{3l} =1,76 кВт.

Надходження тепла в сховище влітку (*q*_{л1}) визначили за формулою:

$$q_{nl} = 1 / R_{3.nl}(((t_3 + p_p \cdot I_{pa\partial} / \alpha_n) - t_{cx}) + k (0, 5 \cdot A \cdot K_m + p_p (I_m - I_{pa\partial}) / \alpha_n)), \quad (4.27)$$
$$q_{nl} = 1,33 \text{ BT/M}^2.$$

Повний тепловий потік через поверхню сховища складе Q_{nl} = 5,23 кВт.

Тепловий потік, який надходить до газогідрату від грунту (Q_2), при його середньорічному значенні для середніх широт 0,17 Вт/м² [207] через площу основи сховища складе 0,3 кВт. Її ізоляція дозволить знизити надходження тепла до 0,25 кВт.

В табл. 4.2 наведено порівняння отриманих розрахункових термодинамічних параметрів зберігання газогідрату в наземних газоопірних сховищах із різною теплоізоляцією.

На рис. 4.12 наведено залежність кількості тепла, яке надходить до сховища, від температури зберігання газогідрату і температури повітря ззовні.

Таблиця 4.2 – Порівняння термодинамічних параметрів зберігання а	газогідрату
в наземних газоопорних сховищах	

	Розрахунки для середньомісячної	
1 ермодинамічні		
параметри	температури	
	зима	літо
Термічні опори, <i>R_{cx}</i> м ² ·К/Вт:		
– покриття без теплоізоляції,	0,27	0,35
– з шаром піни між полотнами	37,78	37,62
Тепловий потік, <i>q</i> , Вт/м ² :		
– до газогідрату без теплоізоляції,	48,6	105
– до газогідрату з шаром піни між полотнами	0,45	1,33
Потік тепла до газогідрату у сховищі, Q_{l} кВт:		
– без теплоізоляції,	189	408
– з шаром піни між полотнами	1,76	5,23
Витрати енергії на охолодження, Q_3 , кВт:		
– без теплоізоляції,	190,2	409,2
– з шаром піни між полотнами	2,1	5,5

Отже, згідно рис. 4.11 зберігання газогідрату, за температури стабільності газових гідратів 258 К, у зимовий період потребує відведення 0,9 кВт тепла, у літній період при максимальній температурі – 4,44 кВт.

Встановимо температуру на поверхні газогідрату в результаті надходження теплового потоку як процес теплопередачі через багатошарове покриття

(рис.4.12). З одного боку від покриття знаходиться зовнішнє середовище із температурою T_{n} а з іншої – охолоджений газогідрат до температури T_{c} .



Температура газових гідратів у сховищі, К



Рисунок 4.12 – Схема протікання процесу прогрівання газогідратної маси у наземному гідратосховищі

Постановка задачі.

Нехай початкова температура газогідратної маси, що зберігається у сховищі $T_0 = 248$ К. ЇЇ укладка сформована як півсфера з радіусом основи $R_r = 23,5$ м. Зовнішнє покриття шаром стійкої рідкої піни товщиною $R_n - R_r = 1,5$ м має таку ж початкову температуру. Між обома шарами існує тепловий контакт. Зовнішня поверхня сховища має постійну температуру T_c і для літа складає 293 К, зими 265 К. Необхідно знайти розподіл температури у будь-який момент часу і встановити період часу, коли на поверхні газогідратної маси температура підніметься до 258 К – найвищої допустимої температури зберігання газогідратної маси для запобігання дисоціації.

У результаті маємо систему диференціальних рівнянь, що описує вказаний процес надходження тепла до сховища. Зміна температури у шарі газогідрату описується рівнянням:

$$\frac{\partial [rT_{\Gamma}(r,\tau)]}{\partial \tau} = a_{\Gamma} \frac{\partial^2 [r,T_{\Gamma}(r,\tau)]}{\partial r^2} \quad (\tau > 0, \ 0 < r < R_{\epsilon}); \tag{4.28}$$

Зміна температури у шарі піни завдяки контакту з газогідратною масою та теплообміном з зовнішнім середовищем:

$$\frac{\partial [rT_{\Pi}(r,\tau)]}{\partial \tau} = a_{\Pi} \frac{\partial^2 [r,T_{\Pi}(r,\tau)]}{\partial r^2} \quad (\tau > 0, \ R_{\varepsilon} < r < R_n); \tag{4.29}$$

$$\frac{\partial [rT_{\Pi}(r,\tau)]}{\partial \tau} + \alpha (T_c - T(R,\tau)) = 0; \qquad (4.30)$$

Початкові умови процесу:

$$T_{c}(r,0) = T_{o}; \quad T_{n}(r,0) = T_{o};$$
 (4.31)

Граничні умови процесу:

$$T_{2}(R_{2},\tau) = T_{n}(R_{2},\tau); \quad \lambda_{\Gamma} \frac{\partial T_{\Gamma}(R_{\Gamma},\tau)}{\partial r} = \lambda_{\Pi} \frac{\partial T_{\Pi}(R_{\Gamma},\tau)}{\partial r}; \quad (4.32)$$
$$T_{n}(R_{n},\tau) = T_{c}; \quad T_{\Gamma}(0,\tau) \neq \infty$$

де r – змінна (біжуча) величина радіуса основи газогідратного сховища, м; $R_{\rm r}$, – радіус основи сховища, що знаходиться під газогідратною масою, м; $R_{\rm n}$ – радіус основи сховища, що знаходиться під газогідратною масою та шаром піни, м; T_o – температура зберігання газогідрату, початкова температура газогідрату та ізоляційного шару піни, ($T_o = 248$), К; T_c – температура навколишнього

середовища (влітку 293 К, взимку 255 К); T_{Γ} – змінна (біжуча) температура газогідратної маси, яка змінюється з часом, К; T_{Π} – змінна (біжуча) температура шару ізоляційної піни, яка змінюється з часом, К; τ – час протікання процесу нагрівання (охолодження) газогідратної маси та шару піни; λ_{Γ} – коефіцієнт теплопровідності газогідратної маси, Вт/(м К); λ_{Π} – коефіцієнт теплопровідності піни, Вт/(м К); a_{Γ} – коефіцієнт температуропровідності газогідрату, м²/с; α – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м² К); a_{Π} – коефіцієнт температуропровідності газогідрату, м²/с;

Для оцінки термоізоляційних характеристик рідкої піни і динаміки зміни температури газогідрату в газоопорному сховищі було здійснено його комп'ютерне моделювання (рис. 4.13 - 4.16). У якості вихідних брали наведені вище параметри розрахунку сховища.

Визначимо час досягнення критичної температури на поверхні газогідрату в залежності від пори року і температури зберігання при використанні теплоізоляції піною.



Рисунок 4.13 — Моделювання теплообміну у літній період (зовнішня температура 293 К) газоопорного гідратосховища термоізольованого рідкою піною без додаткового охолодження після 30 днів зберігання



Рисунок 4.14 – Динаміка зміни температури поверхні газогідрату і шару піни в гідратосховищі в літній період (T= 293 K) без додаткового охолодження



Рисунок 4.15 — Динаміки зміни температури газогідрату (початковою температурою 248 К) від поверхні до центру підошви укладки в літній період зберігання (T= 293 К) без додаткового охолодження за умови його термоізоляції шаром піни товщиною 1,5 м: а) — на кінець першого дня зберігання; б) — на кінець тридцятого дня зберігання



Рисунок 4.16 – Динаміки зміни температури поверхні газогідрату (початковою температурою 248 К) протягом тридцяти днів в літній період зберігання (T= 293 К) без додаткового охолодження за умови його термоізоляції шаром піни товщиною 1,5 м

Отже, за початкової температури газових гідратів 248 К, його додаткове охолодження при зберіганні у даному сховищі, термоізольованому рідкою піною, навіть у літні місяці буде необхідне після 30-ти діб зберігання. (для підтримання температури газогідрату на рівні не вище 258 К). У зимовий період за середньої температури повітря 265 К зберігання газогідрату можливе без додаткового охолодження. Поряд з тим, за умови поступового відбору газу, який буде виділятись з поверхні укладки газогідрату, на споживання, сховище можна буде експлуатувати без охолодження протягом всього циклу зберігання.

Таким чином, зберігання газу в газогідратній формі пропонується реалізувати в удосконалених оболонкових газоопорних спорудах. Дане удосконалення полягає у використанні рідких стабільних пін у якості термоізоляційного матеріалу. Основними елементами конструкції даного сховища є безкаркасне газоопорне укриття у вигляді, як мінімум двох куполоподібних газонепроникних м'яких оболонок на термоізольованій основі, простір між якими заповнений рідкою піною. Використання даних гідратосховищ дозволить суттєво підвищити ефективність і конкурентоздатність технології зберігання природного газу у формі газових гідратів.

4.4. Висновки до розділу IV

1. Запропоновано варіанти технологічного ланцюга сумісної розробки газових і газогідратних морських покладів, які передбачають видобування продукції у формі газу або газових гідратів. Наявність у технологічній схемі процесу надонного підігріву робочої рідини дозволить одночасно використати його для підігріву частини газу, з метою подачі у затрубний простір газової свердловини і виведення її параметрів за межі зони гідратоутворення, що забезпечить відмову від використання інгібіторів процесу. Отже, у результаті врахування властивостей і параметрів покладів газових гідратів, запропонована технологія дозволить реалізувати ефективний технологічний процес.

 Запропоновано і теоретично обґрунтовано енергоефективний спосіб переведення газу морських родовищ у форму газових гідратів, який передбачає реалізацію процесу гідратоутворення (найбільш енергоємної операції технології) за рахунок енергії альтернативних джерел – продуктивного пласта (енергії стисненого газу) і морської води.

Показано можливість здійснення тепломасообмінних процесів в ліфтовій трубі і теплообмін між нею та морською водою для переведення видобутого газу до складу гідрату.

Основні моменти технології :

1) для максимального використання пластової енергії – дроселювання газу до тиску, дещо вищого за рівноважний гідратоутворення в трубі -реакторі.

2) ефективне барботування газу у воду для створення максимального міжфазного контакту;

3) створення умов ефективного теплообміну ліфтового підйомника із морською водою (наприклад за рахунок його оребрення).

3. Запропоновано математичну модель для опису процесу гідратоутворення при надлишку води за неадіабатних умов у вертикальній трубі-реакторі, що омивається водою. Встановлено, що входження всього газу у склад газогідрату у трубі-реакторі завершується у точці з максимальною температурою.
Запропонована технологія створює важливі передумови розробки малих та віддалених родовищ газу, підвищення ефективності транспортування газу морських родовищ у формі газових гідратів.

4. Природний газ у формі газових гідратів запропоновано зберігати в удосконалених оболонкових газоопорних спорудах. Удосконалення конструкції і способу експлуатації даних споруд полягає у використані рідких пін у якості термоізоляційного матеріалу. Запропоновано конструкцію і технологію експлуатації наземного сховища для накопичення і зберігання природного газу у складі газогідрату, основним елементом якого є безкаркасне газоопорне укриття у вигляді, як мінімум двох куполоподібних газонепроникних м'яких оболонок на термоізольованій основі, простір між якими заповнений рідкою піною.

Використання даних гідратосховищ дозволить суттєво підвищити ефективність і конкурентоздатність технології зберігання природного газу у формі газових гідратів.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено теоретичне узагальнення і вирішення науково-практичного завдання – підвищення ефективності технології видобування і транспортування газу морських родовищ.

Основні висновки:

1. Вперше запропоновано принцип і обґрунтовано механізм ефективного відділення газогідрату від породи при розробці його покладів способом гідровидобутку, який передбачає:

 підтримання мінімальної відстані між гідромонітором і фронтом руйнування;

- дезінтеграцію породи струменем;

 часткову дисоціацію газогідрату за рахунок теплоти дисипації енергії струменя і вивільнення у результаті цього породних включень;

 повторне зв'язування виділеного газу в гідратну форму за межами зони перегріву, але без агломерації з породою.

2. Вперше запропоновано принцип і обґрунтовано механізм геотехнологічного процесу видобутку газогідрату при розробці його покладів способом гідровидобутку, який передбачає:

- переведення гідратовмісної породи в склад гідросуміші;

- утворення в процесі гідровидобутку гірничої виробки;

- гравітаційну сепарацію гідросуміші безпосередньо у виробці;

 відбір концентрованої на газогідрат гідросуміші із верхньої частини виробки.

Орієнтовна продуктивність розробки типового газогідратного покладу запропонованим способом відповідає прогнозним оцінкам рентабельного виробництва (у перерахунку на газ близько 86 тис м³/добу). при коефіцієнті вилучення близько 70%. Дана технологія, на відміну від класичних, дозволить здійснювати розробку неконсолідованих покладів газових гідратів, частка яких в світі становить близько 90%. 3. З метою оцінки принципової можливості реалізації одного із процесів запропонованої технології – дисоціації газогідрату у збідненій гідросуміші при теплообміні з морською водою і тискові нижче гідратної рівноваги здійснено його комп'ютерне моделювання.

4. Розроблено спосіб видобування газу із покладів газових гідратів, який передбачає поєднання елементів свердловинного гідровидобутку і теплового впливу на продуктивний пласт. Згідно розрахунку, за час експлуатації свердловини типового покладу (29 місяців) видобуток складе близько 65,9 млн.м³ газу. Здійснено комп'ютерне моделювання процесів теплообміну між породою і матеріальними потоками у видобувному обладнанні для встановлення температури нагріву робочої рідини (43 °C), як основного параметру технології.

5. Розроблено спосіб оперативного встановлення параметрів повторної кристалізації газогідрату в пластових системах газогідратних родовищ, які піддались дисоціації, але володіють пам'яттю гідратних структур, заснований на фіксації моменту візуальної ідентифікації твердої фази на поверхні газової бульбашки або місці її виходу з рідини в процесі підвищення тиску в реакторі і зниження температури зразка. Запропонований спосіб дозволяє оперативно (протягом 8-10 годин) отримати об'єктивну інформацію про можливу поведінку даної системи при інтенсивній зміні параметрів в нерівноважних умовах.

6. Розроблено і обґрунтовано конструкцію лабораторної установки для реалізації способу встановлення параметрів повторного гідратоутворення в пластових системах.

7. Зафіксовано і теоретично обґрунтовано механізм аномальної стабільності газогідрату в розчині інгібітору високої концентрації, який полягає в утворенні шару льоду на поверхні кристалів гідрату, що перешкоджає безпосередньому його контакту з інгібітором.

Запропоновано наступний механізм процесу:

 в умовах наближених до рівноважних відбувається перекристалізація газогідрату; в процесі перекристалізації відбувається вертикальна міграція бульбашок газу;

 відтік газу з зони перекристалізації призводить до його дефіциту в переохолодженій воді і внаслідок чого вона кристалізується в лід;

 оскільки перекристалізація відбувається на поверхні кристалів гідрату, відбувається їх консервація шаром льоду.

8. Запропоновано технологічну схему сумісної розробки газових і газогідратних морських покладів, яка передбачає підігрів на морському дні робочої рідини гідровидобутку для дисоціації природного газогідрату і частини видобутого газу, який подається в затрубний простір видобувної свердловини для запобігання техногенного гідратоутворення.

9. Обгрунтовано енергоефективний спосіб переведення газу морських родовищ у газогідратну форму за рахунок енергії продуктивного пласта і морської води. Розроблено математичну модель для опису даного процесу. Встановлено, що процес гідратоутворення завершується на відмітці по довжині труби-реактора з максимальною температурою (для типових умов на відстані близько 300 м від зони контакту газу і води).

10. Запропоновано зберігання газу в газогідратній формі здійснювати в удосконалених газоопорних оболонкових спорудах, термоізольованих рідкою піною, що дозволить суттєво підвищити ефективність технологічного процесу: зберігати попередньо охолоджений (наприклад до температури 248 К) газогідрат за атмосферного тиску і без додаткового охолодження в зимовий період та з мінімальним – у літній.

Література

1. Sloan, E. D., Jr., Koh, C., & Sum A. K. (2009) Natural Gas Hydrates in Flow Assurance. *Colorado School of Mines, Summer workshop*. June 10-12, 2009. Colorado. Retrieved from

http://hydrates.mines.edu/CHR/Workshop_files/Natural%20Gas%20Hydrates%20Work shop%202009.pdf

2. Kvenvolden, K. (1993). Gas Hydrates – Geological Perspectives and Global Change. *Rev. Geophysics*, (31), 173-187. Retrieved from <u>http://eesc.ldeo.columbia.edu/courses/w4937/Readings/Kvenvolden.1993.pdf</u>

3. Birchwood R., Dai J., & Shelander D. (2010). Developments in Gas Hydrates. *Oilfield Review*, (22), 18–33. Retrieved from <u>http://www.scirp.org/(S(lz5mqp453edsnp55rrgjct55))/reference/ReferencesPapers.aspx?</u> <u>ReferenceID=2000121</u>

4. Lu, S.-M. (2015). A global survey of gas hydrate development and reserves: Specifically in the marine field. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, (41), 884–900.

5. Sloan, E., Koh, C., & Sum, A. (Eds.). ((2010) Natural gas hydrates in flow assurance. Elsevier, Gulf Professional Publishing, 224. Retrieved from https://www.elsevier.com/books/natural-gas-hydrates-in-flow-assurance/koh/978-1-85617-945-4

6. Sloan, E. D. (2003) Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, 426 (6964), 353-363. Retrieved from <u>https://www.nature.com/articles/nature02135</u>

7. Gudmundsson, J.-S., Parlaktuna, M., & Khokhar, A.A. (1994). Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate. *SPE Production & Facilities, 9*(1), 69-73. https://doi.org/10.2118/24924-pa

8. Carroll, J.J., (2002). *Natural Gas Hydrate: A Guide for Engineers*. Gulf Professional Publishing, Elsevier.

9. Gaudette, J. & Servio, P. (2007). Measurement of dissolved propane in water in the presence of gas hydrate. *J. Chem. Eng. Data*, (52): 1449-1461.

10. Sloan E. D. (2004). Introductory overview: hydrate knowledge development. *Am. Mineral.*, (89):1155-1161. 11. Sloan, E. D. (1998). Clathrate hydrates of natural gases. (2th ed.). NY: Marcel Dekker. 705 p.

12. Cláudio, P. J. (2008). Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. *Chemical Engineering Science*, 2007-2034.

13. E. D. Sloan, C. A. Koh, A. K. Sum, N. D. McMullen, G. Shoup, A. L. Ballard, &T. Palermo. (2011). *Natural gas hydrates in flow assurance*. Gulf Professional Publishing, Elsevier Inc.

14. Гройсман А.Г. (1985). *Теплофизические свойства газовых гидратов*. Новосибирск: Наука.

15. Истомин В.А., & Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.

16. Rueff R.M., & Sloan E.D. (1988). Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates. *AIChE Journal*, 8 (9), 1468-1475.

17. Nobuo Maeda. (2019). Nucleation Curve of Carbon Dioxide Hydrate from a Linear Cooling Ramp Method. *The Journal of Physical Chemistry*, *123* (37), 7911-7919. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b06633

18. Bishnoi, P.R. & Natarajan, V. (1996). Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, 117: 168-177.

19. Takeya, S., Hori, A., Hondoh, T. & Uchida, T. (2000). Freezing-memory effect of water on nucleation of CO₂ hydrate crystals. *J. Phys. Chem. B*, *104*:4164-4168.

20. Moon, C., Taylor, P. C. & Rodger, P. M. (2003). Molecular dynamics study of gas hydrate formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:4706-4707.

21. Sloan, E., & Koh, C. (2008). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*: (3th ed.) Chemical Industries. NY: Marcel Dekker.

22. Turner, D.J. (2005). *Clathrate hydrate formation in water-in-oil dispersions*. PhD Thesis. Golden, United States: Colorado School of Mines.

23. Kaschiev, D. (2000). *Nucleation: Basic Theory and Applications*. Butterworth-Heinemann: New York.

24. Oxtoby, D. W. (1998). Nucleation of First-Order Phase Transitions. Acc. Chem. Res. 31, 91-97.

25. Sloan, E. D., Subramanian, S., Matthews, P. N., Lederhos, J. P. & Khokhar, A. A. (1998). Quantifying Hydrate Formation and Kinetic Inhibition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3124-3132.

26. Kaschiev, D. & Firoozabadi, A. (2002). Nucleation of gas hydrates. J. Cryst. Growth, 243, 476-489.

27. Kaschiev, D. & Firoozabadi, A. (2001). Induction time in crystallization of gas hydrates. *J. Cryst. Growth*, 250, 499-515.

28. Liang, S. & Kusalik, P. G. (2010). Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 494 (4-6), 123-133.

29. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., & Bishnoi, P.R. (1987). Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, 42(11), 2647-2658. <u>https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87015-X</u>

30. Wilson, P. W., Lester, D. & Haymet A. D. J. (2005). Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/water mixtures, and the effect of an added catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 60:2937-2941.

31. Maeda, N., Wells, D., Becker, N. C., Hartley, P. G., Wilson, P. W., Haymet A. D. J. & Kozielski K. A. (2011). Development of a high pressure automated lag time apparatus for experimental studies and statistical analyses of nucleation and growth of gas hydrates. *Rev. Sci. Instrum.*, 82:065, 1091-1097.

32. McCallum, S. D., Riestenberg, D. E., Zatsepina, O. Y. & Phelps T. J. (2007). Effect of pressure vessel size on the formation of gas hydrates. J. *Pet. Sci. Eng.*, 56: 54-64.

33. Duchateau, C., Gl'enat, P., Pou, T. -E., Hidalgo, M. & Dicharry, C. (2010). Hydrate precursor test method for the laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors. *Energy Fuels*, 24:616-623.

34. Ohmura, R., Ogawa, M., Yasuoka, K. & Mori Y. H. (2003). Statistical study of clathratehydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: search for the nature of the "memory effect". *J. Phys. Chem. B*, 107:5289-5293.

35. Parent, J.S., & Bishnoi, P.R. (1996). Investigations into the nucleation behaviour of natural gas hydrates. *Chemical Engineering Communications*, (144), 51-64. <u>https://doi.org/10.1080/00986449608936444</u>

36. Макогон Ю.Ф. (1974). Гидраты природных газов. М.: Недра.

37. Vysniaukas A., &Bishnoi P.R. (1983). A kinetic study of methane hydrate formation. *Chem. Eng. Sci.*, 38, 1061-1072.

38. Chen J, Yan KL, Jia ML, Sun CY, Zhang YQ, Si S, et al. (2013). Memory effect test of methane hydrate in water+diesel oil+sorbitan monolaurate dispersed systems. *Energy Fuel*, 27:7259–7266.

39. Qiang, Wu & Baoyong, Zhang (2010). Memory effect on the pressuretemperature condition and induction time of gas hydrate nucleation, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 446-451, <u>https://doi:10.1016/S1003-9953(09)60086-4</u>

40. Zeng, H., Moudrakovsk, I.L., Ripmeester, J.A. & Walker, V.K. (2006). Effect of antifreeze protein on nucleation, growth and memory of gas hydrates. *AIChE J*, 5:3304-3309.

41. May, E.F., Wu, R.B., Kelland, M.A., Aman, Z..M, Kozielski, K.A., Hartley, P.G., et al. (2014). Quantitative kinetic inhibitor comparisons and memory effect measurements from hydrate formation probability distributions. *Chem Eng Sci*, 107:1–12.

42. Lee, J.D., Wu, H, & Englezos, P. (2007). Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors. *Chem Eng Sci*, 62:6548-6555.

43. Sloan, E.D. (1998). Gas hydrates: Review of physical/chemical properties. *Energy & Fuels*, *12*(2), 191-196. <u>https://doi.org/10.1021/ef970164</u>

44. Sun, R. & Duan, Z. (2007). An accurate model to predict the thermodynamic stability of methane hydrate and methane solubility in marine environments. *Chem. Geol.*, 244:248-262.

45. Mohammadi, A. H. & Richon, D. (2007). Thermodynamic modeling of salt precipitation and gas hydrate inhibition effect of salt aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:5074-5079.

46. Nguyen, H. T., Kommareddi, N. & John, V. T. (1993). A thermodynamic model to predict clathrate hydrate formation in water-in-oi microemulsion systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 155:428-487.

47. Kishimoto, M., Iijima, S. & Ohmura R. (2012). Crystal growth of clathrate hydrate at the interface between seawater and hydrophobic-guest liquid: effect of elevated salt concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:5224-5229.

48. Uchida, T., Ikeda, I. Y., Takeya, S., Ebinuma, T., Nagao, J. & Narita, H. (2002). CO_2 hydrate film formation at the boundary between CO_2 and water: effects of temperature, pressure and additives on the formation rate. *J. Cryst. Growth*, 237-239:383-387.

49. Makogon, Y.F., Holditch, S.A. & Makogon, T.Y. (2007). Natural gas hydrates-A potential energy source for the 21st Century. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 56(1-3), 14-31.

50. Collett, Timothy S. (2000). Natural gas hydrate as a potential energy resource. In Michael D. Max (Ed.) *Natural Gas Hydrate. In Oceanic and Permafrost Environments* (pp.123-136). Springer. Retrieved from <u>https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-011-4387-5_10</u>

51. Li, X.S., Xu, C.G., Zhang, Y., Ruan, X.K., Li, G. & Wang, Y.(2016). Investigation into gas production from natural gas hydrate: A review. *Applied Energy* 172: 286-322.

52. Zhao, J., Song, Y., Lim, X.L. & Lam, W.H. (2017). Opportunities and challenges of gas hydrate policies with consideration of environmental impacts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70:875-885.

53. Mohd Yusuf (2016). Natural gas hydrates: the future's fuel. *Journal of Environmental Research And Development*, 10 (04), 738-746.

54. Trung, N.N. (2012). The gas hydrate potential in the South China Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 88: 41-47.

55. Chong, Z.R., Yang, S.H.B., Babu, P., Linga, P. & Li, X.S. (2016). Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Appl. Energy* 162: 1633-1652.

56. Kvenvolden, K.A. (1999). Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *96*(7), 3420-3426.

57. Dawe, RA. & Thomas, S.(2007). A large potential methane source—Natural gas hydrates. *Energy Sources, Part A29* (3), 217-229.

58. Johnson, H. (2011). Global resource potential of gas hydrate-A new calculation. Fire in the Ice. *Methane Hydrate Newsletter*, *11*(2), 1-4.

59. Kvenvolden, K.A., Ginsburg, G.D. & Soloviev, V.A. (1993). Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates. *Geo-Marine Letters*, *13*(1), 32-40. <u>https://doi.org/10.1007/BF01204390</u>

60. Kvenvolden, Keith A. (1988). Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical geology* 71 (1-3), 41-51.

61. Tang, Z., Hu, Y., Guo, Q., Guo, Z. & Wei, T. (2015). Advances in natural gas hydrate exploration and development technology. *Prog. Geophys.*, 30, 805–816.

62. Wu, Z., Zhang, G., Zhu, Y., Lu, Z. & Chen, Y. (2003). Progress of gas hydrate investigation in China offshore. *Earth Sci. Front.*, 10, 177–189.

63. Ojha, M. & Sain, K., (2009). Seismic attributes for identifying gas hydrates and free-gas zones: application to the Makran accretionary prism. *Episodes*, 32, pp. 264-270. <u>https://doi.org/10.18814/epiiugs/2009/v32i4/003</u>

64. Zhou, S.W., Chen, W., Li, Q.P., Zhou, J.L. & Shi, H.S. (2017). Research on the solid fluidization well testing and production for shallow non-diagenetic natural gas hydrate in deep water area. *China Offshore Oil and Gas*, 29, 1-8.

65. Egawa, Kosuke, Toshiko Furukawa, Tatsuo Saeki, Kiyofumi Suzuki & Hideo Narita. (2013). Three-dimensional paleomorphologic reconstruction and turbidite distribution prediction revealing a Pleistocene confined basin system in the northeast Nankai Trough area. *AAPG bulletin*, *97* (5), 781-798.

66. Boswell, Ray, Timothy S. Collett, Matthew Frye, William Shedd, Daniel R. McConnell & Dianna Shelander (2012). Subsurface gas hydrates in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, *34* (1), 4-30.

67. Lee, Sung-Rock. (2011). 2nd ulleung basin gas hydrate expedition (UBGH2): findings and implications. *Fire in the Ice*, *11* (1), 6-9.

68. Boswell, Ray, &Tim, Collett. (2006). The gas hydrates resource pyramid. *Natural Gas & Oil*, 304, 285-4541.

69. Beaudoin, Y.C., Waite, W., Boswell, R. & Dallimore, S.R. (Eds.). (2014). *Frozen Heat: a UNEP Global Outlook on Methane Gas Hydrates*, (Vol. 1) United Nations Environment Programme, GRID-Arendal ISBN: 978-92-807-3429-4.

70. Qin, X.W., Lu, J.A., Lu, H.L., Qiu, H.J., Liang, J.Q., Kang, D.J., ... Kuang, Z.G. (2020). Coexistence of Gas Hydrate, Free Gas, and Water in Gas Hydrate Reservoir System in Shenhu Area. *China Geology*, 3, 210-220.

https://doi.org/10.31035/cg2020038

71. Max, M.D. & Johnson, A.H. (2016). *Exploration and Production of Oceanic Natural Gas Hydrate*. Springer Cham ISBN 978-3-319-43385-1 https://doi.org/10.1007/978-3-319-43385-1

72. Zhao, Y., Zhao, J., Shi, D., Feng, Z., Liang, W. & Yang, D. (2016). Micro-CT analysis of structural characteristics of natural gas hydrate in porous media during decomposition. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 31, 139–148.

73. Boswell, R., (2009). Is gas hydrate energy within reach? Science, 325:957-958.

74. Sloan, E.D. (2003). Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426, 353-363

75. Kleinberg, R.L. (2009). Exploration strategy for economically significant accumulations of marine gas hydrate. *London, Special Publications Geol. Soc.*, *319* (1), 21-28

76. Su, M., Yang, R., Wang, H., Sha, Z., Liang, J., Wu, N., ... Cong, X. (2016). Gas hydrates distribution in the Shenhu Area, norther South China Sea: comparisons between the eight drilling sites with gas hydrate petroleum system. *Geologica Acta*, 14, 79-100.

77. Chen, L., Yamada, H., Kanda, Y., Lacaille, G., Shoji, E., Okajima, J., ... Maruyama, S. (2016). Numerical analysis of core-scale methane hydrate dissociation dynamics and multiphase flow in porous media. *Chemical Engineering Science*, 153, 221-235.

78. Hardwick, J.S. & Mathias, S.A. (2018). Masuda's sandstone core hydrate dissociate experiment revisited. *Chemical Engineering Science*, 175, 98-109.

79. Maruyama, S., Deguchi, K., Chisaki, M., Okajima, J., Komiya, A. & Shirakashi, R. (2012). Proposal for a low CO₂ emission power generation system utilizing oceanic methane hydrate. *Energy*, 47, 340-347.

80. Chen, L., Feng, Y.C., Kogawa, T., Okajima, J., Komiya, A. & Maruyama, S. (2017). Construction and simulation of reservoir scale layered model for production and utilization of methane hydrate: the case of Nankai Trough Japan. *Energy*, 143, 128-140.

81. Fan, Z., Sun, C., Kuang, Y., Wang, B., Zhao, J. & Song, Y. (2017). MRI analysis for methane hydrate dissociation by depressurization and the concomitant ice generation. *Energy Procedia*, 105, 4763-4768.

82. Konno, Y., Masuda, Y., Akamine, K., Naiki, M. & Nagao, J. (2016). Sustainable gas production from methane hydrate reservoirs by the cyclic depressurization method. *Energy Conversion and Management*, 108, 439-445.

83. Zhao Jinzhou, Zhou Shouwei, Zhang Liehui, Wu Kaisong, Guo Ping Wei Na (2017) The first global physical simulation experimental systems for the exploitation of marine natural gas hydrates through solid fluidization. Natur. Gas ind. Volume 37, 9, 9(25), 15-22.

84. Na, W., Wantong, S., Yingfeng, M., Shouwei, Z., Gao, L., … Ping, G. (2016). Sensitivity analysis of multiphase flow in annulus during drilling of marine natural gas hydrate reservoirs. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 36, 692-707.

85. Kurihara, M., Sato, A., Ouchi, H., Natrita, H., Masuda, Y., Saeki, T. & Fujii, T. (2009). Prediction of gas productivity from eastern Nankai Trough methane-hydrate reservoirs. *SPE Reservoir Evaluation Engineering*, *12*(3), 477-499.

86. Hou, J., Xia, Z., Li, S., Zhou, K. & Lu, N. (2016). Operation parameter optimization of a gas hydrate reservoir developed by cyclic hot water stimulation with a separated-zone horizontal well based on particle swarm algorithm. *Energy*, 96, 581-591.

87. Maruyama, S., Deguchi, K., Chisaki, M., Okajima, J., Komiya, A. & Shirakashi, R. (2012). Proposal for a low CO₂ emission power generation system utilizing oceanic methane hydrate. *Energy*, 47, 340-347.

88. Chen, L., Sasaki, H., Watanabe, T., Okajima, J., Komiya, A. & Maruyama, S. (2017). Production strategy for oceanic methane hydrate extraction and power generation with Carbon Capture and Storage (CCS). *Energy*, 126, 256-272.

89. Wei, N., Sun, W.T., Meng, Y.F., Liu, A.Q., Zhou, S.W., Guo, P., ... Lv, X. (2018). Analysis of decomposition for structure I methane hydrate by molecular dynamic simulation. Russ. *J. Phys. Chem.*, 92, 840–846.

90. Wei, N., Sun, W.T., Meng, Y.F., Liu, A.Q., Zhao, J.Z., Zhou, S.W., & Li, Q.P. (2018). Multiphase nonequilibrium pipe flow behaviors in the solid fluidization exploitation of marine natural gas hydrate reservoir. *Energy Sci. Eng.*, 6, 760–782.

91. Khlebnikov, V.N., Antonov, S.V., Mishin, A.S., Meng, Liang, Khamidullina, I.V., Zobov, P.M. ... Gushchin, P.A. (2016). A new method for the replacement of CH_4 with CO_2 in natural gas hydrate production. *Nat. Gas Ind.*, *36*(7), 40-47. https://doi.org/10.1016/j.ngib.2017.09.006

92. Li, X.-S., Yang, B., Zhang, Y., Li, G., Duan, L.-P. & Wang, Y. (2012). Experimental investigation into gas production from methane hydrate in sediment by depressurization in a novel pilot-scale hydrate simulator. *Appl. Energy*, 93, 722–732.

93. Li, S.X., Li, J. & Cao, W. (2015). Experimental studies on the effects of hot brine salinity on gas hydrate production. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 29(2), 482-486.

94. Su, Z., Moridis, G.J., Zhang, K. & Wu, N. (2012). A huff-and-puff production of gas hydrate deposits in Shenhu area of South China Sea through a vertical well. *J. Pet. Sci. Eng.*, 86–87, 54–61.

95. Zhang, X. H. & Lu, X. B. (2016). A new exploitation method for gas hydrate in shallow stratum: Mechanical-thermal method. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 48(5), 1238-1246

96. Zhao, Jiafei, Zihao Zhu, Yongchen Song, Weiguo Liu, Yi Zhang & Dayong Wang. (2015). Analyzing the process of gas production for natural gas hydrate using depressurization. *Applied Energy*, 142, 125-134.

97. Collett, Timothy S. (2002). Energy resource potential of natural gas hydrates. *AAPG bulletin*, *86* (11), 1971-1992.

98. Song, Yongchen, Chuanxiao, Cheng, Jiafei, Zhao, Zihao Zhu, Weiguo Liu, Mingjun Yang, & Kaihua Xue. (2015). Evaluation of gas production from methane hydrates using depressurization, thermal stimulation and combined methods. *Applied Energy*, 145, 265-277. <u>https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.040</u>

99. Kvamme, B., Graue, A., Buanes, T., Kuznetsova, T. & Ersland, G. (2007). Storage of CO_2 in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers. *International Journal of Greenhouse gas control 1* (2), 236-246.

100. Baldwin, Bernard A., Stevens Jim, Howard James J., Graue Arne, Kvamme Bjorn, Aspenes Erick, ... Zornes, David R. (2009). Using magnetic resonance imaging to monitor CH4 hydrate formation and spontaneous conversion of CH_4 hydrate to CO_2 hydrate in porous media. *Magnetic resonance imaging* 27 (5), 720-726.

101. Zhang, Xue-Min, Li, Jin-ping, Wu, Qing-bai, Wang, Chun-long & Nan, Jun-hu (2014). Research progress in replacement of CH4 from methane hydrate with CO2. *The Chinese Journal of Process Engineering*, *14*(4), 715-720.

102. Ota, M., Morohashi, K., Abe, Y., Watanabe, Masaru & Inomata, Hiroshi.(2005). Replacement of CH4 in the hydrate by use of liquid CO2. Energy ConversionandManagement,46(11–12),1680-1691.https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.10.002

103. Sun, X., Luo, T., Wang, L., Wang, H., Song, Yongchen & Li, Yanghui. (2019).Numerical simulation of gas recovery from a low-permeability hydrate reservoir bydepressurization.AppliedEnergy,250,7-18.https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.05.035

104. Johnson, A. H. (2013). Unconventional Energy Resources: 2013 Review. *Natural Resources Research*, 23 (1), 19-98. <u>https://doi.org/10.1007/s11053-013-9224-6</u>

105. Zhang, W., Shao, M.J. & Tian, Q.L. (2017). Technical Progress of a Pilot Project to Produce Natural Gas Hydrate in Japanese Waters. *Pet. Drill. Tech*, 45, 101–105.

106. Feng, J.C., Wang, Y. & Li, X.S. (2017). Entropy generation analysis of hydrate dissociation by depressurization with horizontal well in different scales of hydrate reservoirs. *Energy*, 125, 62–71.

107. Sira, J., Patil, S. & Kamath, V. (1990). Study of hydrate dissociation by methanol and glycol injection. *In SPE annual technical conference and exhibition*. *Society of Petroleum Engineers*, pp. 977-984.

108. Zhang, W., Liu, Y., Ren, S. & Wang, R. (2008). Thermal analysis on heat injection to natural gas hydrate (NGH) recovery. *Natural Gas Industry*, (5): 77-79. Retrieved from <u>http://journal16.magtechjournal.com/Jweb_ngi/EN/</u>

109. Fan, Shuanshi, Yuzhen, Zhang, Genlin Tian, Deqing, Liang & Dongliang Li. (2006). Natural gas hydrate dissociation by presence of ethylene glycol. *Energy & fuels* 20 (1), 324-326.

110. Wang, Yi, Xiao-Sen Li, Gang, Li, Ning-Sheng, Huang & Jing-Chun, Feng. (2014). Experimental study on the hydrate dissociation in porous media by five-spot thermal huff and puff method. *Fuel*, 117, 688-696.

111. Demirbas, A.. (2010). Processes for methane production from gas hydrates.
Demirbas, Ayhan (Ed.). *Methane Gas Hydrate*. (pp.161-181). Springer London.
Retrieved from <u>https://doi.org/10.1007/978-1-84882-872-8</u>

112. Dallimore, S.R. & Collett, T.S. (2005). Scientific results from the Mallik. Gas hydrate production research well program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geological Survey of Canada*, 585, 1-5.

113. Zhou, S.W., Chen, W. & Li, Q.P. (2014). The green solid fluidization development principle of natural gas hydrate stored in shallow layers of deep water. *China Offshore Oil and Gas*, 26(5), 1-7.

114. Wu, Q., Lu, J.S. & Li, D.L. (2018). Experimental study of mechanical properties of hydrate-bearing sediments during depressurization mining. *Rock and Soil Mechanics*, *39*(12), 4508-4516.

115. Collett, T.S., Johnson, A.H., Knapp, C.C. & Boswell, R. (2009). Natural gas hydrates-Energy resource potential and associated geologic hazard. *AAPG Memoir 89*, 29(2), 858-869.

116. Anderson, B., Boswell, R., Collett, T.S., Farrell, H., Ohtsuki, S., White, M. & Zyrianova, M. (2014) Reviw of the findings of the Ignik Sikumi CO₂-CH₄ gas hydrate exchange field trial. *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates* (*ICGH8-2014*), 28 July - 1 August, 2014, Beijing, China.

117. Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (GOGMEC). Gas Produced from Methane Mydrate (Provisional). (2013). Retrieved from http://www.jogmec.go.jp/english/news/release/news_01_000006

118. Zhang, W, Bai, F.L., Shao, M.J. & Tian, Q.N. (2017). Progress of offshore natural gas hydrate production tests in Japan and implications. *Marine Geology & Quaternary Geology*, *37*(5), 27-33.

119. JOGMEC (2017). About the start of the 2nd methane hydrate marineproductiontest(fieldwork).Retrievedfromhttp://www.jogmec.go.jp/news/release/news_10_000243.html

120. Yamamoto, K., Wang, X.-X., Tamaki, M. & Suzuki, K. (2019). The second offshore production of methane hydrate in the Nankai Trough and gas production behavior from a heterogeneous methane hydrate reservoir. *RSC Advances*, *9*(45), 25987-26013. <u>https://doi.org/10.1039/C9RA00755E</u>

121. JWN Energy. (2017). *China Successfully Completes First Gas Hydrate Trial*. Retrieved from <u>http://www.jwnenergy.com/article/2017/8/china-successfully-completes-first-gas-hydrate-trial</u> 122. China Geological Survey Bureau. (2017). China Succeeds in Mining Combustible Ice in South China Sea. Retrieved from http://en.cgs.gov.cn/news1/201706/t20170601_431091.html

123. Jin-fa, Li, Jian-liang, Ye., Xu-wen, Q., Hai-jun, Q., Neng-you, Wu., Hai-long, Lu., ... Bei-bei, Kou. (2018). The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea. *China Geology*, 1(1), 5-16. <u>https://doi.org/10.31035/cg2018003</u>

124. Ye, J., Qin, X., Xie, W., Luh., Ma, B., Qiu, H., ... Bian, H. (2020). Main progress of the second gas hydrate trial production in the South China Sea. *Geology of China*, 47(3), 557-568. <u>https://doi.org/10.12029/gc20200301</u>

125. Zhou, S.W., Li, Q.P. & Chen, W. (2013). Green mining system of natural gas hydrate from non-lithified stratums of deep-sea seabed superficial layers. (*Patent China* No. ZL201310595204.X).

126. Zhou, S., Zhao, J., Li, Q., Chen, W., Zhou, J., Wei, N. & Sun, W. (2018). Optimal Design of the Engineering Parameters for the first Global Trial Production of Marine Natural Gas Hydrates through Solid Fluidization. *Nat. Gas Ind.*, *5*, 118–131.

127. Qiu, S.Z., Wang, G.R., Zhou, S.W., Liu, Q.Y., Zhong, L. & Wang, L.Z. (2019). The downhole hydrocyclone separator for purifying natural gas hydrate: Structure design, optimization, and performance. *Sep. Sci. Technol.*, 1-11.

128. Shouwei, Z., Wei, C., Qingping, L., Jianliang, Z. & Hesheng, S. (2017). Research on the solid fluidization well testing and production for shallow nondiagenetic natural gas hydrate in deep water area. *China Offshore Oil and Gas*, 29(4), 1-8.

129. Shouwei, Z., Jinzhou, Z., Qingping, L., Wei, C., Jianliang, Z., Na, W. & Wantong, Sun. (2017). Optimal design of the engineering parameters for the first global trial production of marine natural gas hydrates through solid fluidization. *Natural Gas Industry*, *37*(9), 1-14. <u>https://doi.org/10.1016/j.ngib.2018.01.004</u>

130. Wang, L., Wang, G., Mao, L., Qiang, Fu. & Lin, Zhong. (2020). Experimental research on the breaking effect of natural gas hydrate sediment for water jet and engineering applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 1-8. <u>https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106553</u>

131. Kinnari, K., Hundseid, J., Li, X., & Askvik, K.M. (2015). Hydrate management in practice. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(2), 437-446. <u>https://doi.org/10.1021/je500783u</u> 132. Neng-youWu, Chang-ling, Liu, & Xi-luo, Hao. (2018) Experimental simulations and methods for natural gas hydrate analysis in China. *China Geology*, Vol.1, (1), 61-71. <u>https://doi.org/10.31035/cg2018008</u>

133. J.H. van Der Waals, & J.C. Platteeuw. (1958). Clathrate Solutions. In Prigogine, I. (Ed.) *Advances in Chemical Physics*, (Vol. 2, pp. 1–57). <u>https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1</u>

134. Ye, Y.G., & Liu, C.L. (Eds.). (2012). Natural Gas Hydrate: Experimental Techniques And Their Applications. *Springer, 2013th edition*. ISBN-13: 978-3642311000 ISBN-10: 3642311008.

135. Liu, C.L., Ye, Y.G., Zhang, J. & Diao, S.B. (2004). J. Ocean Univ. China, (34), 153–158.

136. Takeya, S., Shimada, W., Kamata, Y., Ebinuma, T., Uchida, T., Jiro Nagao, J., & Narita, H. (2001). In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate. *J. Phys. Chem. A., 105*(42), 9756-9759. https://doi.org/10.1021/jp011435r

137. Levik O.I. (2000). Thermophysical and Compositional Properties of Natural Gas Hydrate. [*Dr.Ing. Thesis, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics*], NTNU, Trondheim.

138. Khan, M.S., Bavoh, C.B., Partoon, B., Lal, B., Bustam, M.A. & Shariff, A.M. (2017). Thermodynamic effect of ammonium based ionic liquids on CO₂ hydrates phase boundary. *J. Mol. Liq.*, (238), 533-539.

139. Bavoh, C.B., Partoon, B., Lal, B., & Keong, L.K. (2017). Methane hydrateliquid-vapourequilibrium phase condition measurements in the presence of natural amino acids. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, (37), 425-434.

140. Khan, M.S., Partoon, B., Bavoh, C.B., Lal, B. & Mellon, N.B. (2017). Influence of tetramethylammonium hydroxide on methane and carbon dioxide gas hydrate phase equilibrium conditions. *Fluid Phase Equil.*, 440, 1-8.

141. Mohammadi, A.H., Eslamimanesh, A., Belandria, V., Richon, D., Naidoo, P. & Ramjugernath, D. (2012). *J. Chem. Thermodyn.*, 46, 57–61.

142. Tohidi, B., Burgass, R., Danesh, A. & Todd, A. (1994) Experimental study on the causes of disagreements in methane hydrate dissociation data. *Annals of the New York Academy of Sciences-Paper Edition*, 715, 532-534.

143. Tohidi, B., Burgass, R., Danesh, A., Østergaard, K., & Todd, A. (2000) Improving the accuracy of gas hydrate dissociation point measurements. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 912, 924-931

144. Uchida, T., Ebinuma, T. & Ishizaki, T. (1999). J. Phys. Chem. B, 103, 3659–3662.

145. Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, B. & Burgass, R.W. (2003). J. Phys. Chem. B, 107, 3507–3514.

146. Cha, S.B., Ouar, H., Wildeman, T.R., & Sloan, E.D. (1988). A third-surface effect on hydrate formation. *J. Phy. Chem.*, 92, 6492-6494. https://doi.org/10.1021/j100334a006

147. Gnanendran, N. & Amin, N. (2004). Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope - water-natural gas systems. *Fluid Phase Equil.*, 22, 175-187.

148. Pahlavanzadeh, H., Khanlarkhani, M. & Mohammadi, A.H. (2016). Clathrate hydrate formation in methane, carbon dioxide or nitrogen + tetrahydropyran or furan + water system: thermodynamic and kinetic study. *J. Chem. Thermodyn.*, 92, 168-174.

149. Adeniyi, K.I., Deering, C.E. & Marriott, R.A. (2017). Hydrate decomposition conditions for liquid water and propane. *J. Chem. Eng. Data*, 62, 2222–2229.

150. Z.T. Ward, C.E. Deering, R.A. Marriott, A.K. Sum, E.D. Sloan, C.A. Koh (2015) Phase equilibrium data and model comparisons for H₂S hydrates, *J. Chem. Eng.* 60, 403-408.

151. M. Loh, S. Falser, P. Babu, P. Linga, A. Palmer, T.S. Tan (2012) Dissociation of fresh-and seawater hydrates along the phase boundaries between 2.3 and 17 MPa, *Energy Fuels* 26, 6240–6246.

152. Yang, J., Chapoy, A., Mazloum, S., & Tohidi, B. (2012). Minimizing hydrate inhibitor injection rates. *International Petroleum Technology Conference*, (27), 376-381. https://doi.org/10.2523/IPTC-17835-MS

153. Tohidi, B., Chapoy, A., Yang, J., Ahmadloo, F., Valko I., & Zain Z. M. (2008) OTC 19247 Developing Hydrate Monitoring and Early Warning Systems. *OTC 08 "Waves of Change"* May 5-8, 2008 Houston, Texas, USA, (1), 515-523. <u>http://toc.proceedings.com/02832webtoc.pdf</u>

154. Kawasaki, T., Kikuchi, K., Terasaki, D., Okui T., Miyata, K., Hirayama, H., & Masaru, I. (2002) Composition of Guests in Hydrates from Gas Mixture. *Proceedings of*

the fourth International Conference on Gas Hydrates: May 19-23, 2002, Symposia, Yokohama, Japan (2), 488.

155. Mazloum, S., Chapoy, A., Yang, J., & Tohidi B. (2011) Developing a robust hydrate early warning system. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2155-2166.

156. Tohidi, B., Anderson, R., Chapoy, A., Yang J., & Burgass, R.W. (2012). Do we have new solutions to the old problem of gas hydrates? *Energy & Fuels*, *26*(7), 4053-4058. <u>https://doi.org/10.1021/ef3002179</u>

157. Babakhani, S.M., Bouillot, B., Ho-Van, S., Douzet, J., & Herri, J.-M. (2018). A review on hydrate composition and capability of thermodynamic modeling to predict hydrate pressure and composition. *Fluid Phase Equilibria*, (472), 22-38. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.007

158. Najibi, H., Kamali, Z. & Mohammadi, A.H. (2013). Phase equilibria of carbon dioxide clathrate hydrates in the presence of methanol/ethylene glycol þ single salt aqueous solutions: experimental measurement and prediction. *Fluid Phase Equil.*, 342, 72-74.

159. Menezes, D.E.S., Sum, A.K., Desmedt, A. Pessoa Filho, P.A. & Robustillo, M.D. (2019). Coexistence of sI and sII in methane-propane hydrate former systems at high pressures. *Chem. Eng. Sci.*, 208, 115-149.

160. Natarajan V, Bishnoi P.R. & Kalogerakis, N. (1994). Induction phenomena in gas hydrate nucleation. *Chemical Engineering Science*. 49(13), 2075-2087.

161. Peytavy, J.-L., Glénat, P., & Bourg, P. (2008). Qualification of low dose hydrate inhibitors (LDHIS): field cases studies demonstrate the good reproducibility of the results obtained from flow loops. *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008. <u>http://hdl.handle.net/2429/1069</u>

162. Song, G., Li, Y., Wang, W., Jiang, K., Ye, X., & Zhao, P. (2017). Investigation of hydrate plugging in natural gas + diesel oil + water systems using a high-pressure flow loop. *Chemical Engineering Science*, (158), 480-489. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.045

163. Ruan, C., Ding, L., Shi, B., Huang, Q., & Gong, J. (2017). RSC Advances, (7), 48127-48135. https://doi.org/10.1039/C7RA09269E

164. Jin Woo Lee, Young Seok Kim, Dae Won Park et al. (2008)Formation and Decomposition of Gas Hydrates from the Mixtures of Methane-Ethane / Methane-Propane. *Journal of Energy & Climate Change*. 3(2),166-176.

165. Arens, V., Babichev, A., Bashkatov, A., Gridin, O., Khrulev, A., & Khcheyan, G. (2007). *Borehole Hydro-Mining*. Proc. Manual: Mining Book.

166. Rehbinder, G. (1980). A Theory about Cutting Rock with Water Jet. *Rock Mechanics*, 12(3-4), 247-257. <u>http://dx.doi.org/10.1007/bf01251028</u>

167. Helgerud M. B. (2001). Wavespeeds in gas hydrate and sediments containing gashydrate: A laboratory and modeling study. [*Ph.D. thesis.*] Stanford Univ. Press. Stanford, Calif.

168. Педченко, Л.О. & Педченко, М.М. (2013). Спосіб виробництва гідратів попутного нафтового газу з метою їх транспортування і зберігання. (Патент України № 101882). Державна служба інтелектуальної власності України. <u>http://uapatents.com/8-101882-sposib-virobnictva-gidrativ-poputnogo-naftovogo-</u>

169. Rehbinder, G. (2012). A theory about cutting rock with water jet. *Rock mechanics*, 12, 247-257.

170. Маковей Н. (1986). Гидравлика бурения. Пер. с рум. В. И. Балабана; Ред. А. И. Литвинов. М.: *Недра*, 536.

171. Попов А.Н., Спивак А.И., Спивак Т.О., & Акбулатов (2003). Технология бурения нефтяних и газових скважин. М.: ООО «*Недра-Бизнесцентр*», 509.

172. Спеціальні питання гідравліки систем водопостачання та водовідведення (2007). *Чернігів: ЧДІЕУ*,129.

173. Педченко М.М. Гідратоутворення вуглеводневих газів. Монографія / М.М. Педченко за ред. В.С. Білецького // – Полтава: ПолтНТУ, 2014. – 186 с. <u>http://ruthenia.info/c/r.pl?c_=not&c_=!7</u>

174. Табаченко, М.М., Бузило, В.І., Дичковський, Р.О. & Фальштинський, В.С. (2012). Фізико-хімічні методи видобування корисних копалин. Задачник у прикладах і розв'язках: навч. посіб. *Д.: Національний гірничий університет, 112*.

175. Renewable 2015: Global Status Report, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), 2015.

176. Decourt B., Alias, S., Debarre R. (2015) Gas hydrates: Taking the heat out of the burning-ice debate -Potential and future of Gas Hydrates, SBC Energy Institute,

177. Li, J. F., Ye, J. L., Qin, X. W., Wu, N. Y., Hu, H. L., Xie, W. W., et al. (2018). The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea. *China Geol.* 1, 5–16. doi:10.31035/cg2018003

178. Ye, J. L., Qin, X. W., Xie, W. W., Lu, H. L., Qiu, H. j., et al. (2020). The second natural gas hydrate production test in the South China Sea. *China Geol.* 3, 197–209. doi:10.31035/cg2020043

179. Kong, Z. Y., Jiang, Q. Z., Dong, X. C., Wang, J., and Wan, X. (2018). Estimation of China's production efficiency of natural gas hydrates in the south china Sea. *J. Clean. Prod.* 203, 1–12. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.262

180. Walsh, M. R., Hancock, S. H., Wilson, S. J., Patil, S. L., Moridis, G. J., Boswell, R., et al. (2009). Preliminary report on the commercial viability of gas production from natural gas hydrates. *Energy Econ.* 31, 815–823. doi:10.1016/j.eneco.2009.03.006

181. Deepak, M., Kumar, P., Singh, K., and Yadav, U. S. (2019). Techno-economic forecasting of a hypothetical gas hydrate field in the offshore of India. *Mar. Pet. Geol.* 108, 741–746. doi:10.1016/j.marpetgeo.2018.11.016

182. Mh-21S (2019). Japan's methane hydrate R&D program,comprehensive report of phase 2 & 3 research results.

183. Wu, N. Y., Li, Y. L., Wang, Y. Z., Sun, J. Y., and Huang, L. (2020). Prospect of marine natural gas hydrate stimulation theory and technology system. *Nat. Gas. Ind.* 40, 100–115. (In Chinese with English abstract). doi:10.3787/j.issn.1000-0976.2020.08.008

184. Білецький В.С. (ред.). (2013). Мала гірнича енциклопедія Д.: *Східний* видавничий дім Т. 1 – 3, 644 с.

185. Клименко В.В. (2012). *Науково-технічні основи газогідратної технології* (термодинаміка та кінетика процесів, схемні рішення) (автореф. дис. ... доктора техн. наук). Національна академія наук україни інститут газу. Київ, Україна.

186. Лозинський, О.Є., Лозинський, В.О., Маєвський, Б.Й. та ін. (2008) Математичні методи в нафтогазовій геології. *Підручник для студентів вищих навчальних закладів*, Івано-Франківськ: Факел, 276 с. 187. Economides M.J., Kai Sun, Subero G.U. (2006) Compressed Natural Gas (CNG): An Alternative to Liquefied Natural Gas (LNG). *Journal SPE Production & Operations*. № 2 (21), P. 318-324.

http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-92047-PA

188. Khokhar, A.A. (1998) Storage Properties of Natural Gas Hydrates. *PhD Thesis*. Trondheim.

189. R.E. Rodgers, Y. Zbong, R. Arunkumar, J.A. Etheridge, L.E. Pearson, J.Mc. Cown, K. (2005) Hogancamp Gas Hydrate Storage Process for Natural Gas. *GasTIPS*, 12, 34-39.

190. Gudmundsson, J.S. & Børrehaug, A. (1996) Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas. Proc. *2nd International conf. Natural gas hydrates*, Toulouse, June 2-6, Toulouse, P. 415-422. URL:http://www.ipt.ntnu.no/ngh/library/paper3.html

191. Satoo N. (2012) Development of Natural Gas Hydrate (NGH) Supply Chain. In Proceedings of the 25th World Gas Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.

URL:https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350448713003132

192. Gudmundsson J., Graff O., Kvaerner A. (2003) Hydrate Non-Pipeline Technology for Transport of Natural Gas. *In 22nd World Gas Conference Tokyo*. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.496.4222&rep=rep1&type=pdf

193. Mork, M. (2002) Formation rate of natural gas hydrate. Reactor experiments and models. *Ph.D. NTNU,. Norwegian.*

194. Degtyarev B.V., Bukhgalter E.B. (1976) Borba s hidratami pri ekspluatatsii gazovykh skvazhin v severnykh rayonakh. *M: Nedra*, 198 p.

195. Смирнов Л.Ф. (1990) Технологическое использование газовых гидратов Природные и техногенные газовые гидраты:сб. науч. тр. М.: ООО «ВНИИГАЗ», С. 127-166

196. Gudmundsson, J.S., Parlaktuna, M. (1991) Gas-in-ice: Concept evaluation. *Technical report, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics*, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim.

197. Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida T. et al. (2002) Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate *J. Crystal Growth*, V. 237 – 239, 379 -382.

198. Subramanian, N. (2019) Building materials. Nesting and Sustainability. *Oxford university press*, 386.

199. Пащенко, Т.М., Світла, З.І. (2005) Будівельне матеріалознавство. К., 330с.

200. Ермолов, В.В., Бэрд, У.У., Бубнер, Э. и др. (1983) Пневматические строительные конструкции. *М.: Стройиздат*, 439 с.

201. Rehan Jamil, M. Atif Shehzad, Nasir Mehmood, Muhammad Atif Shehzad (2005) Study and adaptability of pneumatic structures. *Military College of Engineering*, Risalpur National University of Sciences and Technology, Rawalpindi Pakistan, April 2005, 171.

202. Ермолов, В. В. (1980) Воздухоопорные здания и сооружения. М.: Стройиздат. 304 с.

203. Орса, Ю.Н. (1983) Особенности архитектуры пневматических воздухоопорных сооружений. *Пневматические строительные конструкции*. *М.: Стройиздат.*. – С. 383-435.

204. Шихирин В.Н. Эластичные механизмы и конструкции. Монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 286 с.

205. Будыко М.И. (1956). Тепловой баланс земной. Ленинград: Гидрометеорологическое изд - во, 235.

206. Федоров, А.Б., Тютюнников, А.И. (2004). Теплозащитные характеристики ограждающих конструкций каркасно-тентовых и надувных сооружений. *Мир строительства и недвижимости*, 4, 30–31с.

207. Будівельна кліматологія. Захист від небезпечних геологічних процесів, шкідливих експлуатаційних впливів, від пожежі. *Національний стандарт України*. *ДСТУ – НБВ.1.1-27:2010*. Київ, Мінрегіонбуд України, 2011, 123 с.

208. Пономарчук, І.А., Волошин, О.Б. (2004). Вентиляція та кондиціювання повітря. Вінниця: ВНТУ, 121 с.

209. Алейников, А.Е., Федоров, А.Б., Тютюнников, А.И. (2004). Методики расчета теплопотерь и теплопоступлений через ограждающие конструкции каркасно-тентовых и надувных сооружений. *СтройПРОФИЛЬ*, 8(38), 58–61 с.

Додаток А



Товариство з обмеженою відповідальністю «СЕНС-Д»

код ЄДРПОУ 41131571. 01004. м. Київ. вул. Січових Стрільців. 50. примішення 8Б

№ 01/08-22/2 Від 01 вересня 2022 року До спеціалізованої вченої ради по захисту дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктор філософії

ДОВІДКА про впровадження результатів дисертаційного дослідження на здобуття наукового ступеня доктора філософії «Удосконалення способів розробки газогідратних покладів та контролю за гідратоутворенням» (спеціальність 185 – Нафтогазова інженерія та технології) Педченка Назара Михайловича

Цим підтверджується, що результати дисертаційного дослідження здобувача наукового ступеня доктора філософії Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» Педченка Назара Михайловича «Удосконалення способів розробки газогідратних покладів та контролю за гідратоутворенням» (спеціальність 185 «Нафтогазова інженерія та технології») у 2021 році ТОВ «СЕНС-Д» використано для оцінки параметрів гідратоутворення продукції свердловини №3 Бобрицького НГКР на стадії її випробування. Оцінка здійснювалась відповідно до запропонованої в даному дисертаційному досліджені експериментальної методики на розробленій для її реалізації лабораторній установці. методики дозволило оперативно отримувати достовірні даної Застосування експериментальні дані для уточнення проектних заходів по попередженню ускладнень, пов'язаних з техногенним гідратоутворенням.

Директор

еною раїна

Сергій ВОРОНА

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ Проректор з науково-педагогічної та навчальної роботи Національного університету «Полтавська політехніка імені Opis Kongpatioka» Богдан КОРОБКО 20 p

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Педченка Назара Михайловича «Удосконалення способів розробки газогідратних покладів та контролю за гідратоутворенням»

Члени комісії у складі директора Департаменту організації навчального процесу акредитації та ліцензування, к.е.н., доц.. Максименка О.С., в.о. директора Навчально-наукового інституту нафти і газу к.т.н., доц. Калюжного А.П., завідувача кафедри нафтогазової інженерії та технологій, проф. Цвєтковіча Б. склали цей акт про те, що у Національному університеті «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка» при викладанні окремих пунктів навчальної дисципліни «Альтернативні джерела вуглеводнів та газогідратні технології в нафтогазовій галузі» для підготовки магістрів з галузі знань 18 «Виробництво та технології» зі спеціальності 185 «Нафтогазова інженерія та технології» впроваджено результати, отримані пошукувачем Н.М. Педченко.

Зокрема в темі №6 «Газогідратні технології в нафтогазовій галузі», де розглядається запропонований в роботі варіант технологічного процесу зв'язування видобутого газу в склад газогідрату з метою транспортування і зберігання, темі №7 «Теоретичні основи розробки газогідратних покладів», де розглядається запропонований в роботі спосіб розробки морських покладів газових гідратів, лабораторному занятті №7, де розглядається запропонований в роботі спосіб оперативної оцінки параметрів гідратоутворення свердловинної продукції та лабораторна установка для її реалізації.

Директор Департаменту організації навчального процесу, акредитації та ліцензування, к.е.н., доцент

В.о. директора Навчально-наукового інституту нафти і газу, к.т.н., доцент

Завідувач кафедри нафтогазової інженерії та технологій, PhD

Олег МАКСИМЕНКО

Анатолій КАЛЮЖНИЙ

Бранімір ЦВЄТКОВІЧ