

Research of the mechanism of gas hydrates dissociation

Kateryna Sai^{1*}, Mykhailo Petlovanyi¹

¹Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

*Corresponding author: kateryna.sai@gmail.com

Abstract. The research is aimed at revealing the theoretical features of the kinetics of the process of gas hydrates dissociation. The process of gas hydrates decomposition is considered as a heterogeneous process that takes place at the interface and contains three successive stages. The speed at which molecules oscillate around fixed positions and the speed of their translational motion in the gas-rock medium system are mathematically substantiated. A mathematical expression of the constant molecular diffusion coefficient is compiled. It is established that during the extraction of gas from gas hydrates there are external and internal areas of diffusion, as well as diffusion inhibition, which is the reason for increasing the dissociation time of gas hydrate into gas and water. The character of the dependence of the change of the dissociation rate at its different periods is revealed.

Keywords: gas hydrate, phase change, dissociation, kinetics, phase contact area

Дослідження механізму дисоціації газових гідратів

Катерина Сай^{1*}, Михайло Петльований¹

¹Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

*Відповідальний автор: kateryna.sai@gmail.com

Анотація. Дослідження спрямовані на виявлення теоретичних особливостей кінетики протікання процесу дисоціації газових гідратів. Процес розкладання газогідратів розглянуто як гетерогенний процес, що протікає на межі розділу фаз і містить три послідовних стадії. Математично обґрунтована швидкість, з якою молекули коливаються навколо фіксованих положень, і швидкість їх поступального руху в системі «газ – породне середовище». Складено математичний вираз постійного коефіцієнту молекулярної дифузії. Встановлено, що при видобутку газу із газогідратів мають місце зовнішня і внутрішня області дифузії, а також дифузійне гальмування, що є причиною збільшення часу розпаду газогідрату на газ і воду. Виявлено характер залежності зміни швидкості дисоціації при різних її періодах.

Ключові слова: газогідрат, фазовий перехід, дисоціація, кінетика, міжфазна поверхня

1. Вступ

У сучасних стрімких умовах інтенсивного енергоспоживання очевидно, що у недалекому майбутньому більшість виявлених родовищ природного газу та нафти стануть вичерпаними [1], [2]. У зв'язку з цим світовим науковим співтовариством активно проводяться дослідження щодо можливості використання альтернативних видів палива та пошуку додаткових джерел енергоресурсів [3], [4]. На сьогоднішній день немає альтернативного джерела енергії, яке може суттєво зменшити вплив традиційного органічного палива для забезпечення енергетичної незалежності сучасних держав. Майбутній розвиток енергетичного сектора України безпосередньо пов'язаний з достатнім рівнем видобутку як твердих горючих корисних копалин [5]-[8], так і вуглеводневої сировини [9]-[12], при розробці яких не залишається промислових відходів [13], [14]. Перспективним напрямом у освоєнні джерел вуглеводневої сировини є розробка газогідратних родовищ, причому результати досліджень яких у низці провідних країн світу отримали вагомі результати до

практичного втілення [15]-[17]. В Україні наразі газогідратний напрям залишається на рівні теоретичного вивчення, але створено декілька лабораторій та наукових центрів, що детально займаються вивченням даних питань [18], [19]. Для України суттєвий інтерес становлять газогідратні поклади Чорного моря, оскільки запаси газу, що зосереджені в українській частині (20-25 трлн м³), у кілька разів перевищують існуючі запаси газу традиційних родовищ. Це дозволить забезпечити Україну даним енергоносієм на кілька століть з урахуванням усіх необхідних потреб як промислового комплексу держави, і населення [20]-[24].

В результаті комплексного аналізу та систематизації існуючих даних щодо закономірностей гідратуутворення та гідратонакопичення в природних умовах виявлено, що поклади газових гідратів залягають не тільки суцільними товщами чистого газогідрату, а містять певну частку породних включень [25]-[27], що необхідно враховувати при дослідженні процесу дисоціації та розробці технологічних схем видобутку газу з гідратів.

Таким чином, встановлення кінетичних особливостей процесу розкладання газових гідратів є актуальним питанням у розвитку технологій комплексного освоєння газогідратних родовищ як альтернативного джерела енергії.

2. Методика проведення досліджень

У роботі застосовано комплексний підхід, який включав дослідження термобаричних властивостей газових гідратів, процесів гідратуутворення й гідратонакопичення; проведення аналітичних розрахунків фазових переходів газогідратів; встановлення кінетичних особливостей процесу дисоціації газогідратних покладів неоднорідної структури, що має місце при зрушенні термобаричних параметрів їх стабільного існування; аналіз механізмів протікання процесів розкладання газогідратних покладів, що містять у своєму складі породні включення.

3. Результати досліджень

Процес розкладання газогідратів, як і будь-який інший гетерогенний процес, протікає на межі розділу фаз і містить три послідовних стадій (етапи):

- перша стадія включає в себе перенесення тепла до поверхні твердої фази – реакційної зони, – в якій відбувається перехід однієї структури гідратного льоду в іншу, а також його плавлення;

- другою стадією є дегідратація газового гідрату, тобто адсорбційно-хімічний акт на поверхні розділу;

- третя стадія полягає у повній дисоціації газогідрату та відведенні продуктів реакції (газу метану та води) з реакційної зони.

Основні стадії розкладання газогідратного покладу неоднорідної структури, що містить певну частку породних включень, наведено на рис. 1.

На першій стадії відбувається плавлення газогідратного покладу, де спостерігається часткове відділення води від покладу. При цьому можна виділити два агрегатних стани речовин, які мають місце у покладі неоднорідної структури: газогідрат та породні включення, що є твердими тілами, та вода, що являє собою рідину. Друга стадія включає процес дегідратації. У ній відбувається часткове відщеплення молекул газу метану, з'являється третій агрегатний стан речовини – газоподібний. Віддача газу на другій стадії не є максимальною, оскільки тепловий стан газогідратного покладу неоднорідної структури не досягнув граничної точки, за привнесеної енергії, при якій відбувається перехід у зону дисоціації. Процес дисоціації є третьою стадією, у якій відбувається повно факторне відділення газу метану, виділення води та виокремлення породних включень.

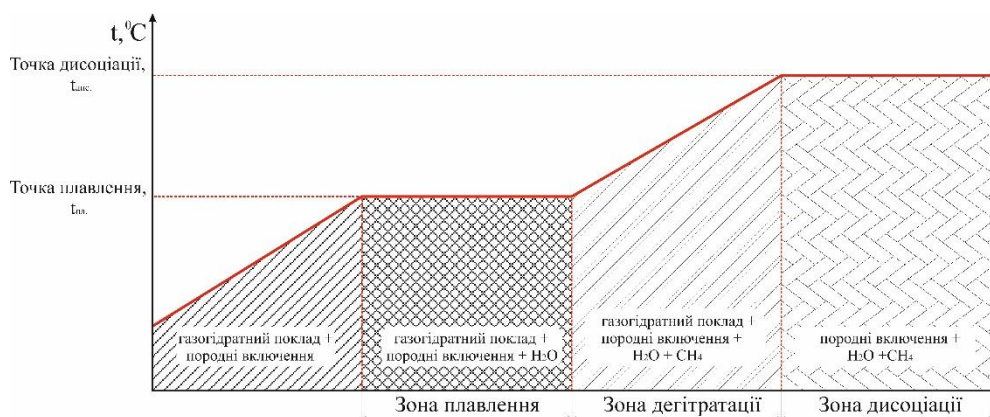


Рисунок 1. Формування стадій розкладання газогідратного покладу неоднорідної структури

Процес розкладання газогідратів відбувається у результаті зрушення термобаричних параметрів їх стабільного існування, тобто молекули газу, вивільняючись з порожнин клатрату, можуть затримуватися в об'ємі льоду або ґрунту чи проходити крізь них. Таким чином спостерігається проникнення активної зони на більшу глибину, що призводить до об'ємної іонізації активованого матеріалу.

Броунівський рух часток газу та рідини у процесі проходження крізь ґрунт зазвичай не враховується, оскільки прохідний при броунівській дифузії шлях часток розміром близько 0,1 мкм складає не більше 5% (частіше не більше 1-2%), а часток розміром 1 мкм і більше – менше 1% від середнього шляху об'ємного потоку рідини за час проходження через пористі матеріали. Інша картина спостерігається при проходженні газоподібних речовин, коли дифузійна складова є однією з головних у механізмі. При розробці газогідратних покладів відбувається зміна температурного режиму, що призводить до теплового руху як рідини, що є побічним продуктом дисоційованого газогідрату, так і газу, тому виникає необхідність врахування броунівського руху.

Для цього розглянемо рівняння лінійного руху часток масою m , на яку діє постійна сила F і сила опору, пропорційна швидкості:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F - \frac{dx}{dt}.$$

Рішення, усереднене по всім часткам у системі, має вигляд:

$$x^2 = \frac{2kTt}{C} \left\{ 1 - \frac{m}{Ct} \left[1 - \exp\left(-\frac{Ct}{m}\right) \right] \right\} = 2Dt \left\{ 1 - \frac{mD}{kTt} \left[1 - \exp\left(-\frac{kTt}{mD}\right) \right] \right\}, \quad (1)$$

де $D = \frac{kT}{C}$ – коефіцієнт дифузії; C – коефіцієнт опору.

У порівнянні зі звичайною молекулою газовий гідрат є макромолекулою, яка рухається за законами, встановленими для броунівських часток. Тому, відстань, пройдена нею у будь-яку сторону, не буде пропорційна часу руху як у випадку тіла, вектор швидкості якого залишається постійним. Хаотичному (невпорядкованому) руху властива інша закономірність: середній квадрат відстані, на яку частинка просунеться за час, пропорційний абсолютній температурі й обернено пропорційний коефіцієнту тертя частинки. Вже через короткий інтервал часу (для часток з

молекулярною масою 40 г/моль у воді при кімнатній температурі інтервал часу дорівняє приблизно $2 \cdot 10^{-12}$ с) величина складе до 90% від граничного. Для більш тривалих інтервалів часу рівняння матиме вигляд:

$$x^2 = 2Dt.$$

Дане рівняння характеризує важливу властивість процесу дифузії: час, необхідний для дифузії, збільшується пропорційно квадрату відстані. Коефіцієнт дифузії буде визначатися розміром і формою молекул. Частинка знаходиться в постійному зигзагоподібному русі, який обумовлений хаотичними зіткненнями з іншими молекулами газу і в'язким опором середовища що є характерним для вторинних газогідратних покладів. Проте, якщо розглядати рух за час менший $2 \cdot 10^{-12}$ с, то, як видно з рівняння (1), рух стає незалежним від в'язкості (первинні газогідратні поклади). Це скачки вперед і назад з частотою порядку коливальних частот:

$$v = \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}},$$

де $\Delta = \left(\overline{x^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$

Таким чином, отримана швидкість, з якою молекули коливаються навколо фіксованих положень, і швидкість їх поступального руху в системі «газ – породне середовище», яка складається з рідкої та газоподібної частин.

Проходження газів крізь середовище включає наступні випадки:

- проникнення крізь пори;
- проникнення крізь наскрізні щілини;
- повна закупорка гирла каналу.

При розгляді дифузійної складової у процесі видобутку газу з газогідратних покладів неоднорідної структури необхідно виділити зовнішню і внутрішню області дифузії. Внутрішньодифузійну область протікання процесу в свою чергу можна розділити на дві ділянки, які визначаються співвідношенням $2r/\lambda$, де λ – довжина вільного пробігу молекули, а r – радіус пор:

1. Область дифузії Кнудсена відповідає нерівності $2r/\lambda < 1$. Отже, довжина вільного пробігу молекули більше середнього розміру пор.

2. Область молекулярної дифузії всередині пор відповідає нерівності $2r/\lambda > 1$. У даному випадку ймовірність зіткнень молекул між собою більше, ніж зі стінками пор. При цьому коефіцієнт дифузії не залежить від розміру пор, а пов'язаний із довжиною вільного пробігу молекул.

Коли середній пробіг молекули у газовій фазі є великим у порівнянні з радіусом пори, то коефіцієнт дифузії задається потоком Кнудсена; якщо ж $\lambda < 2r$, то відбувається молекулярна дифузія. Загальне рівняння для визначення ефективного коефіцієнта дифузії, що показує зв'язок між дифузією Кнудсена і звичайною дифузією, наступне:

$$D_k = \frac{1}{3} \bar{u} \lambda \left(\frac{2r\lambda}{1 + 2r/\lambda} \right),$$

де \bar{u} – середня максвеловська швидкість, що дорівнює:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (2)$$

де R – універсальна газова постійна; T – температура; M – молекулярна маса.

Формулу (2) слід застосовувати при сумірності r і λ .

При тиску 0,1 МПа (1 атм) для пор розміром 50 нм і більше спостерігається повний перехід до молекулярної дифузії, і коефіцієнт дифузії стає постійним. Це відповідає наступному виразу:

$$D = \frac{1}{3P} \left(1 - e^{-2 \cdot 10^5 r P} \right).$$

При дисоціації газового гідрату дифузійне гальмування більшою мірою збільшує час його розпаду на метан і воду. Швидкість розкладання газогідрату зменшується з ростом глибини перетворення за рахунок дифузійного гальмування. Зниження починається у перехідній області й досягає найбільшої величини в області внутрішньої дифузії, після чого зберігається постійним.

Межу областей при дифузійному гальмуванні у процесі розкладання газового гідрату раціональніше виражати через гідравлічний радіус r_{hydr} , який в області дифузії

Кнудсена $\frac{2r_{hydr}}{\lambda} < 1$, а в області молекулярної дифузії – $\frac{r_{hydr}}{\lambda} > 1$. В середньому для

даних систем $r_{hydr} \approx \frac{r}{2}$.

Виходячи з вищевикладеного, опори дифузійного і кінетичного етапів є порівняними, тому режим взаємодії – змішаний. Важливо, що який би з етапів не лімітував швидкість процесу в сталому (стаціонарному) режимі, швидкості всіх етапів однакові. Розглянемо кінетику гетерогенного процесу розкладання газових гідратів неоднорідної структури. Процес дисоціації газогідрату $M \cdot nH_2O + \Delta H \rightarrow M + nH_2O$ є гетерогенним, оскільки відбувається на межі розділу твердої фази – вихідним газовим гідратом і сумішшю, що включає рідину та газ. Процес дисоціації є топохімічним процесом, який супроводжується зникненням однієї фази шляхом переходу гідратного льоду в більш крихку його структуру і, нарешті, виникненням нових фаз. Даний перехід супроводжується формуванням нової й руйнуванням старої кристалічної решітки. Цей етап займає певний час і характеризується індукційним періодом, тобто процес є автокаталітичним, і саме в цей період реакція дисоціації протікає з мізерно малою швидкістю.

Початок процесу розкладання ініціюється утворенням певної кількості порожнин у гідратному льоді, достатньої для фактичної перебудови його структури, що неодмінно пов'язано із наявністю необхідного запасу енергії, завдяки якій відбувається відрив молекул газу від молекул води. Поява зародків нової фази, і, отже, поверхні розділу між двома твердими фазами (газогідратом і породними включеннями), а також дисоціація газогідратного покладу неоднорідної структури відбувається вже на поверхні твердих включень, представлених алюмосилікатами.

Межа розділу твердих фаз поступово переміщується всередину кристалічної решітки материнської фази з моменту зародження нової фази, що має місце при розкладанні покладу. Необхідно відмітити, що збільшення ступеня дисперсності породних включень призводить до зростання кількості активних центрів, якими є вершини кристалів гірських порід, окрім дефектні місця на їх гранях і ребрах, де частинки речовини мають підвищений запас енергії.

Ріст числа активних центрів призводить до зменшення індукційного періоду (рис. 2, період І). Збільшення міжфазної межі полегшує подальший перебіг реакції дисоціації, що веде до збільшення кількості газогідрату, що розпадається в одиницю часу, тобто швидкості реакції.

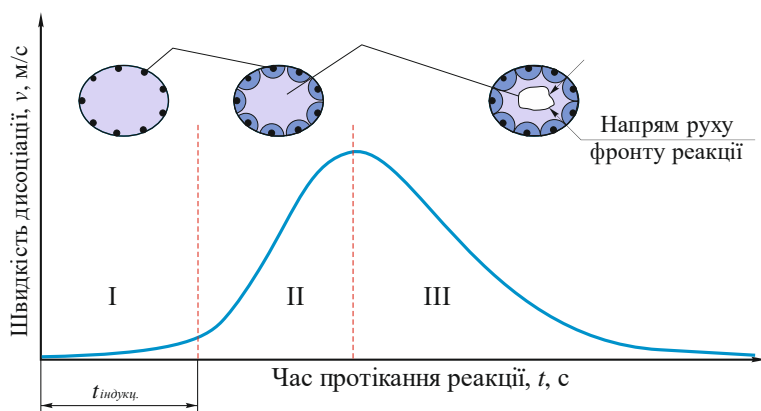


Рисунок 2. Залежність швидкості (v) топохімічної реакції від часу (t): I – індукційний період (реакція протікає з надзвичайно малою швидкістю); II – автокаталітичний період (помітне збільшення швидкості реакції внаслідок зростання межі розділу між твердими фазами); III – період завершення реакції (швидкість падає через зменшення фронту реакції)

Нарешті, поверхня розділу твердих фаз, досягнувши максимального значення, починає спадати в силу того, що твердий газогідратний поклад має кінцеві розміри і, отже, кінцеву величину площі поверхні (рис. 2, період III). Одночасно зі зменшенням межі розділу твердих фаз падає швидкість процесу. Зменшенню швидкості сприяє і зростання поверхні гірської породи. Якщо її пористість невелика, то з часом процес переходить у дифузійний режим, і лімітуючим етапом стає дифузія молекул газу із зони реакції. При значній пористості й порівняно невеликих розмірах фази, що дисоціює, збережеться кінетичний режим процесу (сповільненість перетворення).

Іншими словами, константа швидкості дифузії $K_{dif} = \frac{D}{\delta}$ у виразі для швидкості

гетерогенної реакції $V = \frac{P_{O_2}}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k}}$ виявиться більшою у порівнянні з константою

адсорбційно-хімічної взаємодії k . Швидкість процесу у даних умовах мініється з температурою за експоненціальним законом:

$$V = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right).$$

де A – складна функція, що залежить від складу газової фази, величини і характеру поверхні твердої фази, наявності у ній домішок і т.п.; E – енергія активації (мінімальне значення кінетичної енергії, з якою частинки рухаються один до одного, необхідне для того, щоб зустріч була ефективною (розраховується для одного моля елементарних актів)).

Таким чином, аналітичні дослідження кінетичних особливостей та механізму процесу дисоціації природних газогідратів будуть корисними при проведенні експериментальних лабораторних досліджень щодо уточнення часу розкладання при різних термобаричних умовах, що необхідно враховувати при розробці технологій видобутку газу із газогідратних покладів.

4. Висновки

В даному дослідженні розглянуто кінетичні особливості процесу розкладання газогідратних покладів неоднорідної структури (зі вмістом породних включень), що має місце при зрушенні термобаричних параметрів їх стабільного існування. Встановлено, що при видобутку газу із газогідратів мають місце зовнішня і внутрішня області дифузії, а також дифузійне гальмування, що є причиною збільшення часу розпаду газогідрату на газ і воду.

Проаналізовано механізм протікання процесу дисоціації газогідратних покладів, що місять у своєму складі породні включення, та виявлено, що даний процес є гетерогенним, відбувається на межі розділу фаз і складається з трьох послідовних стадій: плавлення, дегідратації та дисоціації, що надає можливість одержання газу метану при розробці даних покладів неоднорідної структури.

Література

1. *Resources to reserves 2013 – oil, gas and coal technologies for the energy markets of the future.* (2013). Paris: International Energy Agency.
2. *Statistical review of World energy.* (2015). London: Centre for Energy Economics Research and Policy, Pureprint Group Limited.
3. Adhikari, D. (2018). Solar energy as an alternative source of energy. *Bibechana*, (2), 1-7. <https://doi.org/10.3126/bibechana.v2i0.19227>
4. Hepbasli, A. (2004). Oil shale as an alternative energy source. *Energy Sources*, 26(2), 107-118. <https://doi.org/10.1080/00908310490258489>
5. Petlovanyi, M., Malashkevych, D., Sai, K., & Zubko, S. (2020). Research into balance of rocks and underground cavities formation in the coal mine flowsheet when mining thin seams. *Mining of Mineral Deposits*, 14(4), 66-81. <https://doi.org/10.33271/mining14.04.066>
6. Petlovanyi, M., Lozynskyi, V., Saik, P., & Sai, K. (2019). Predicting the producing well stability in the place of its curving at the underground coal seams gasification. *E3S Web of Conferences*, (123), 01019. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201912301019>
7. Хорольський, А., Грін'юв, В., & Мамайкін, О. (2019). Інноваційні перспективи підземної експлуатації вугільних родовищ. *Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*, 1(83), 289-298. [https://doi.org/10.26642/tn-2019-1\(83\)-289-298](https://doi.org/10.26642/tn-2019-1(83)-289-298)
8. Babets, Y. K., Bielov, O. P., Shustov, O. O., Barna, T. V., & Adamchuk, A. A. (2019). The development of technological solutions on mining and processing brown coal to improve its quality. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (6), 36-44. <https://doi.org/10.29202/nvngu/2019-6/6>
9. Ganushevych, K., & Sai, K. (2020). Technological aspects of the development of gas hydrate deposits with the use of carbon dioxide injection. *E3S Web of Conferences*, (201), 01023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202020101023>
10. Natural gas production. (2013). *Oil and Energy Trends*, 38(1), 24-26. https://doi.org/10.1111/oet.12037_4
11. Pedchenko, M., & Pedchenko, L. (2016). Technological complex for production, transportation and storage of gas from the offshore gas and gas hydrates fields. *Mining of Mineral Deposits*, 10(3), 20-30. <https://doi.org/10.15407/mining10.03.020>
12. Bazaluk, O., Sai, K., Lozynskyi, V., Petlovanyi, M., & Saik, P. (2021). Research into dissociation zones of gas hydrate deposits with a heterogeneous structure in the Black Sea. *Energies*, 14(5), 1345. <https://doi.org/10.3390/en14051345>
13. Popovych, V., Bosak, P., Petlovanyi, M., Telak, O., Karabyn, V., & Pinder, V. (2021). Environmental safety of phytogenic fields formation on coal mines tailings. *Series of Geology and Technical Sciences*, 2(446), 129-136. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170x.44>
14. Petlovanyi, M.V., & Medianyky, V.Y. (2018). Assessment of coal mine waste dumps development priority. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (4), 28-35. <https://doi.org/10.29202/nvngu/2018-4/3>
15. Uddin, M., Wright, F., Dallimore, S., & Coombe, D. (2014). Gas hydrate dissociations in Mallik hydrate bearing zones A, B, and C by depressurization: Effect of salinity and hydration number in

- hydrate dissociation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, (21), 40-63. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.07.027>
16. Bhade, P., & Phirani, J. (2015). Effect of geological layers on hydrate dissociation in natural gas hydrate reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, (26), 1549-1560. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.05.016>
 17. Max, M.D., & Johnson, A.H. (2016). Commercial potential of natural gas hydrate. *Exploration and Production of Oceanic Natural Gas Hydrate*, 355-394. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43385-1_11
 18. Bondarenko, V., Ganushevych, K., Sai, K., & Tyshchenko, A. (2011). Development of gas hydrates in the Black sea. *Technical and Geoinformational Systems in Mining*, 55-59. <https://doi.org/10.1201/b11586-11>
 19. Bondarenko, V., Ganushevych, K., & Sai, K. (2012). Substantiation of technological parameters of methane extraction from the Black Sea gas hydrate. *Szkola Eksploatacji Podziemnej: materiały konferencyjne* (pp. 191-196). Krakow: Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Akademia Górniczo-Hutnicza.
 20. Korsakov, O.D., Stupak, S.N., & Byakov, Yu.A. (1991). Black Sea gas hydrates are an unconventional type of hydrocarbon raw. *Geologicheskii Zhurnal*, (5), 67-75.
 21. Merey, S., & Sinayuc, C. (2016). Analysis of the Black Sea gas hydrates. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 10(8), 985-993.
 22. 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 and Engineering*, 56(1-3), 14-31. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.009>
 23. Korsakov, O.D., Byakov, Y.A., & Stupak, S.N. (1989). Gas hydrates in the Black Sea basin. *International Geology Review*, 31(12), 1251-1257. <https://doi.org/10.1080/00206818909465977>
 24. Parlaktuna, M., & Erdogmus, T. (2001). Natural gas hydrate potential of the Black Sea. *Energy Sources*, 23(3), 203-211. <https://doi.org/10.1080/00908310151133861>
 25. Bondarenko, V., Sai, K., Ganushevych, K., & Ovchynnikov, M. (2015). The results of gas hydrates process research in porous media. *New Developments in Mining Engineering 2015: Theoretical and Practical Solutions of Mineral Resources Mining*, 123-127. <https://doi.org/10.1201/b19901-23>
 26. Bondarenko, V.I., & Sai, K.S. (2018). Process pattern of heterogeneous gas hydrate deposits dissociation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (2), 21-28. <https://doi.org/10.29202/nvngu/2018-2/4>
 27. Bondarenko, V., Sai, K., Prokopenko, K., & Zhuravlov, D. (2018). Thermodynamic and geomechanical processes research in the development of gas hydrate deposits in the conditions of the Black Sea. *Mining of Mineral Deposits*, 12(2), 104-115. <https://doi.org/10.15407/mining12.02.104>