

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Факультет разработки нефтяных и газовых месторождений
Кафедра разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений
Направление 553600 – «Нефтегазовое дело»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему «Исследование движения нагретой смеси газов при тепловом
воздействии на газогидратный пласт»

Дипломник НД-01-1 Пантелеймонов А.С. _____

Руководитель доцент Медведев Б.И. _____

«Работа допущена к защите»

Зав. кафедрой профессор Басниев К.С. _____

Дата защиты _____

Оценка ГАК _____

Москва 2005 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

Факультет разработки нефтяных и газовых месторождений
Кафедра разработки и эксплуатации нефтяных месторождений
Направление 553600 – «Нефтегазовое дело» группа НД-01-1

ЗАДАНИЕ НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ

Студент Пантелеймонов Александр Сергеевич

Тема дипломной работы «Исследование движения нагретой смеси газов при тепловом воздействии на газогидратный пласт».

Время выполнения дипломной работы с 11.02 по 01.06.2005 г.

Руководитель дипломной работы доцент Медведев Б.И., кафедра физики РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Тема дипломной работы и руководитель утверждены приказом №54544 от 25 сентября 2004 г.

Зав. кафедрой профессор Басниев К.С. _____ «__» _____ 2005 г.

Задание принял к исполнению _____ «__» _____ 2005 г.

Аннотация.

Проведён литературный анализ сведений о природных газовых гидратах, о местах их залегания по всему миру, о равновесии, строении и перспективах использования газовых гидратов. Рассмотрен один из возможных способов добычи газовых гидратов – способ термического воздействия на скопление газовых гидратов, с целью перевода его из гидратного состояния в освободившейся газ и воду. Предложена модель использования этой технологии. Произведен расчет поставленной задачи, найдены значения величин параметров, характеризующих технологию. И в результате была проведена оценка эффективности технологии термохимического извлечения газовых гидратов.

Оглавление.

Общие сведения о газовых гидратах.	5
<i>Строение газовых гидратов.</i>	7
<i>Стабильность газовых гидратов.</i>	11
<i>Газовые гидраты и климат Земли.</i>	16
<i>Другие возможные проявления.</i>	18
<i>Перспективы исследования газовых гидратов.</i>	20
Постановка задачи.	22
Способ решения.	23
Решение.	24
Вывод.	27
Приложения.	28
<i>Приложение №1.</i>	28
<i>Приложение №2.</i>	33
Литература.	34

Общие сведения о газовых гидратах.



Рис.1. Пламя, создаваемое горением гидрата природного газа.



Рис.2. Разведанные месторождения природных газовых гидратов на Земле.

В настоящее время повышенное внимание к этим соединениям обусловлено открытием в 1969 году В.Г. Васильевым, Ю.Ф. Макогоном, Ф.А. Требиным, А.А. Трофимуком и Н.В. Черским газовых гидратов в недрах Земли и появившейся затем серией исследований, обнаруживших громадный резерв топлива в виде газовых гидратов в недрах Земли и на дне Мирового океана, распространенных по всему миру и поэтому доступных для большинства стран (рис. 2) .

Сегодня запасы углеводородного сырья (в основном метана) в газогидратном виде оцениваются как $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ (для сравнения: кислорода в атмосфере $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$), что заметно превышает запасы топлива на Земле во всех остальных видах, вместе взятых (рис. 3). Есть основания предполагать широкое распространение ГГ во Вселенной. Имеющиеся данные свидетельствуют об условиях образования и существования гидратов на всех планетах Солнечной системы, кроме Меркурия и Венеры, на некоторых спутниках и астероидах.

Однако пристальное внимание газовые гидраты привлекают не только в связи с использованием их как топлива и химического сырья, но и с обеспокоенностью тем, что в результате выделения метана в атмосферу как при разработке газогидратных месторождений, так и при относительно небольших изменениях термодинамических (климатических) условий, близких к границе фазовой устойчивости газовых гидратов, неизбежно возникнут серьезные экологические и климатические проблемы. Одна из возможных и наиболее просматриваемая сегодня - глобальное потепление Земли, вызванное усилением парникового эффекта, так как удельное поглощение метаном теплового излучения Земли (радиационная активность) примерно в 21 раз выше, чем углекислым газом.

С фундаментальной точки зрения ГГ интересны тем, что являются объектами супрамолекулярной (надмолекулярной) химии относительно новой науки, изучающей иной, более тонкий принцип организации химической материи, основанный не столько на специфической химической связи, сколько на благоприятной пространственной комплементарности реагирующих компонентов даже при наличии только слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними.

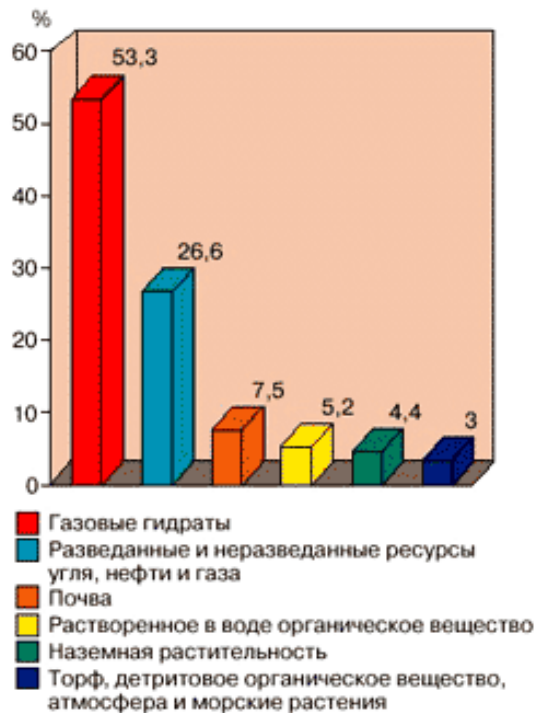


Рис.3. Распределение органического углерода на Земле (исключая рассеянный в виде битума и керогена).

Сейчас становится очевидным, что без глубоких знаний в этой области: характера взаимодействий в рассматриваемых системах и строения образующихся соединений, их термодинамических областей устойчивости (фазовых диаграмм), кинетики образования и разложения - вряд ли можно успешно решать как технологические вопросы, относящиеся к газогидратным системам, так и связанные с ними проблемы климата и экологической ситуации.

Строение газовых гидратов.

В 1949 году немецкий кристаллохимик М. Штакельберг опубликовал первую структурную работу, относящуюся к гидрату сернистого газа. Сущность газовых гидратов (включение молекул SO_2 в полости каркаса, состоящего из молекул воды, без какого-либо специфического химического взаимодействия с ними) была вскрыта в этой работе правильно, хотя сама структура оказалась неточной. Американский ученый В. Клауссен в 1951 году обратил внимание на то, что в данной структуре имеются неправдоподобно малые углы между водородными связями. Методом моделирования, исходя из того, что угол между Н-связями

должен быть близок к $109,5^\circ$ и их длина не должна сильно отличаться от значения $\sim 2,8 \text{ \AA}$ (как в обычном льду), Клауссен собрал структуру с параметрами кубической ячейки около 17 \AA , которая в дальнейшем получила название кубической структуры II (КС-II). Известные к тому времени две группы гидратов с мольным отношением вода: газ (гидратное число) 6-8 и 15-20 Клауссен объяснил в рамках этой структуры (см. табл. 2). Штакельберг экспериментально методом рентгеноструктурного анализа (РСА) подтвердил эту структуру. К тому времени ему удалось исправить и структуру гидрата сернистого газа ($\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которая оказалась также кубической, но с параметром $\sim 12 \text{ \AA}$. Учитывая, что эта структура была определена первой (хотя и неточно), Штакельберг назвал ее кубической структурой I (КС-I). Чуть позже вышла работа Л. Полинга и Р. Марша, в которой также была найдена КС-I на примере гидрата хлора ($\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

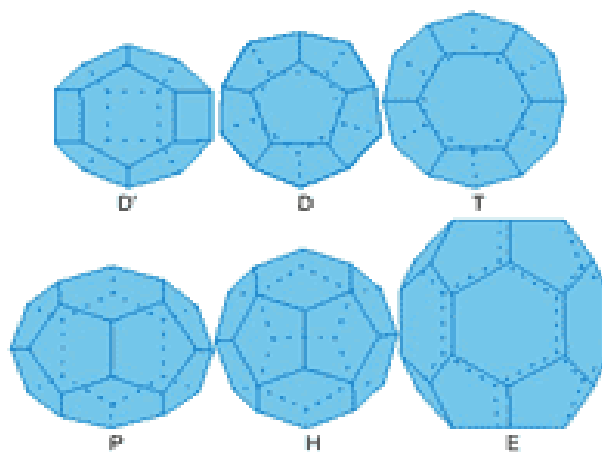


Рис 4. Полости- многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью; взаимосвязь между числом вершин (V), граней (F) и ребер (E) в выпуклых многогранниках дается формулой Эйлера: $V+F=E+2$).

Полости. Тетраэдрическая координация и гибкость Н-связи по длине и углу позволяют строить из молекул воды рыхлые и близкие по энергии структуры, из которых наиболее устойчивой при обычных условиях является структура льда II (обычный лед). В ней все длины связей и углы между ними практически одинаковы. Но, несмотря на связанный с этим очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки k ($k = 0,43$; напомним, что при плотнейшей упаковке

шарообразных молекул одного размера $k = 0,74$), полости в этой структуре невелики и могут включать в себя разве лишь такие малые молекулы, как H_2 и He. При небольших искажениях длины H-связей и углов между ними может сравнительно с небольшими потерями энергии образоваться еще ряд структур, как более плотных, чем лед Ih (льды высокого давления), так и более рыхлых (клатратные каркасы). Эти каркасные структуры в большинстве своем имеют полиэдрическое строение. Самым выгодным полиэдром является пентагондодекаэдр, так как угол в нем между H-связями мало отличается от тетраэдрического и даже ближе к валентному углу в $104,5^\circ$, характерному для молекул воды в свободном состоянии. Тем не менее, в клатратных каркасах D-полость, из-за наличия в ней оси пятого порядка, что не позволяет ей полностью заполнять пространство, вынуждена сочетаться с энергетически менее выгодными полостями. Из них наиболее часто встречаются 14- и 16-гранные полости, реже - 15- и 20-гранники с 12 пентагональными и 2, 4, 3, 8 гексагональными гранями соответственно. Эти полости часто условно называют большими полостями в отличие от додекаэдра и D'-полости, называемых малыми полостями (рис. 4, табл. 1).

Таблица 1. Типы полостей-полиэдров, встречающихся в водных клатратных каркасах.

Полость	Число вершин	Число ребер	Число граней*	Свободные диаметры полостей, Å	Объем многогранника, Å ³
D (12-эдр)	20	30	12(5 ¹²)	5,2	168
T (14-эдр)	24	36	12(5 ¹² 6 ²)	5,32** 6,4	230
P (15-эдр)	26	39	15(5 ¹² 6 ³)	6,1** 7,0	260
H (16-эдр)	28	42	16(5 ¹² 6 ⁴)	6,6	290
E (20-эдр)***	36	54	20(5 ¹² 6 ⁸)	9,6** 7,3	

* Обозначения 5¹²6³ и им подобные расшифровываются так: 15-эдр имеет 12 пентагональных и три гексагональные грани.

** 14-, 15- и 20-эдры можно приблизительно принять за сплюснутые и вытянутые сфероиды вращения, которые имеют два диаметра.

*** В ГС-III E-полость встречается в сочетании с D- и D'-полостями (формула последней 4³5⁶6³).

Клатратные каркасы. Известно больше полутора десятка клатратных каркасов. Среди них в газовых гидратах найдены такие клатратные каркасы, как КС-I, КС-II, ГС-III и ТС-I, информация о которых представлена в табл. 2. Структурный фрагмент КС-I на примере гидрата метана изображен на рис. 5, а (количественную информацию см. в табл. 1, 2). Колонки из спаренных по гексагонам Т-полостей (помещенные в них молекулы метана окрашены в зеленый цвет) расположены параллельно ребрам куба, соединяясь между собой плотнейшим образом пентагональными гранями. Оставшееся пространство между колонками представляет собой пентагондодекаэдрическую D-полость (расположенные в них молекулы метана окрашены в голубой цвет). Таким образом, в КС-I только два типа полостей: большие Т- и малые D-полости в соотношении 3:1 (обозначения см. в табл. 2). Центральный додекаэдр развернут на 90^0 по отношению к додекаэдрам в вершинах. Гидратное число (стехиометрию) при полной занятости одним гостем (G) всех полостей - а также только больших полостей - легко получить из формулы элементарной ячейки (отношение числа молекул воды к общему числу полостей, занятых одним гостем). Приблизительно в такой последовательности можно описать и остальные водные клатратные каркасы. Серьезный вклад в структурные исследования клатратных гидратов внесли работы американского ученого Г. Джефффри с сотрудниками, которые изучали гидраты пералкилониевых солей, оказавшиеся родственными газовым гидратам. Ими были описаны еще несколько структур. К одной из них, тетрагональной I (ТС-I), отнесен гидрат брома $\text{Br}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$. Хозяйский каркас этой структуры состоит из трех видов полостей: D, Т и Р в соотношении 5:8:2 (см. табл. 1, 2). Существует обширный изотипизм среди каркасных структур воды (как плотных, так и клатратных) и кристаллических фаз кремнезема, кремния и германия в силу тетраэдрической координации всех этих частиц. Так, для Si была найдена КС-I, а для Ge - КС-II со щелочными металлами Na и K в качестве компонентов-гостей соответственно. Хозяйские решетки, аналогичные водным каркасам КС-I и КС-II, были открыты впоследствии на клатрасилах (меланофлогит и додекасил-3С соответственно). И наоборот, на

клатрасилах в 1984 году была найдена гексагональная структура Н (додекасил-ІН), аналогов которой среди газовых гидратов не было.

Таблица 2. Водные клатратные каркасы, найденные среди газовых гидратов.

Тип, пространственная группа	Параметры ячейки a, c (Å), плотность полого каркаса ρ , г/см ³	Формула элементарной ячейки	Гидратное число h	Примеры гостевых молекул
Кубическая I КС-I Pm3n	$a = 12,0$ $\rho = 0,796$	6T · 2D · 46H ₂ O	$7\frac{2}{3}^*$	цикло-C ₃ H ₆
			$5\frac{3}{4}^*$	CH ₄ , Xe, H ₂ S
Кубическая II КС-II Fd3m	$a = 17,1$ $\rho = 0,812$	8H · 16D · 136H ₂ O	17*	SF ₆ , ТГФ, ССl ₄
			$5\frac{2}{3}^{**}$	Ar, Kr
Гексагональная III (структура Н) ГС-III P6/mmm	$a = 12,3$ $c = 10,2$ $\rho = 0,768$	E · 2D' · 3D · 34H ₂ O	34	CH ₃ C ₆ H ₁₁ + H ₂ S
Тетрагональная I ТС-I P4 ₂ /mnm	$a = 23,5$ $c = 12,3$ $\rho = 0,757$	4P · 16T · 10D · 172H ₂ O	8,6	Br ₂

* Заняты только большие полости.

** Заняты и большие и малые полости.

Но в 1987 году канадский ученый Дж. Рипмеестер с сотрудниками, изучая структуры клатратных гидратов (в качестве основных гостевых компонентов ими были использованы такие достаточно объемные молекулы, как метилциклогексан, пинаколин, и малые - Xe, H₂S в качестве вспомогательных газов), установили, что в этих случаях образуются изотипные додекасилу-ІН клатратные гидраты.

Элементарная ячейка такой структуры состоит из большой двадцатигранной полости E, на которую приходится пять малых полостей: две D' и три D (см. табл. 1, 2). Эта структура обозначается как гексагональная III (ГС-III) или структура Н, как ее назвали авторы (рис. 6).

$k = \frac{\sum v_i}{V}$, где $\sum v_i$ - суммарный объем всех молекул, составляющих фазу с объемом V.

Стабильность газовых гидратов.

Как мы уже упоминали, вода из-за тетраэдрической координации способна строить близкие по энергии структуры и, очевидно, стабилизироваться будет та из

них, полости которой наилучшим образом соответствуют размерам молекул-гостей. Однако по этой же причине достаточно и небольших изменений условий равновесия (концентрации, давления, температуры) для того, чтобы один и тот же гость мог стабилизировать разные каркасы. Образование нескольких полигидратов одним и тем же гостем при изменении его концентрации убедительно показано в системах вода - соли пералкилониевых оснований. Например, в системе вода - фторид тетраизоамиламмония все три полигидрата ($i\text{-Am}_4\text{NF}\cdot 38\text{H}_2\text{O}$, $i\text{-Am}_4\text{NF}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $i\text{-Am}_4\text{NF}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$), изменяющие свой состав, как видно, в интервале 96,4-97,4 мол.% воды, имеют разные структуры (ромбическая, ТС-I, ТС-III соответственно), что подтверждено РСА; четыре полигидрата образуются в системе с бромидом тетрабутиламмония: $\text{Bu}_4\text{NBr}\cdot 36\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bu}_4\text{NBr}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$; по два гидрата (КС-I и КС-II) найдено в системе вода - циклопропан и вода - триметиленоксид (ТМО) (молекулы ТМО и циклопропана имеют промежуточные размеры, то есть, способны стабилизировать большие полости Т в КС-I и большие полости Н в КС-II, поэтому при изменении условий равновесия можно получить и тот, и другой гидрат).

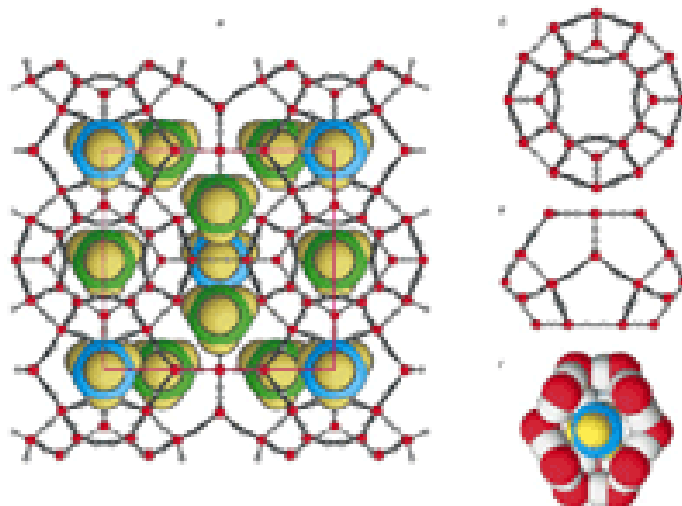


Рис.5. а - структурный фрагмент КС-I.

Из сказанного следует, что малые молекулы (4,2-5,6 Å) должны лучше стабилизировать КС-I, большие (до 7,2 Å) - КС-II, а еще более крупные (до 9,2Å) - ТС-III. Однако в последнем случае для образования термодинамически устойчивых соединений недостаточно заполнения только больших Е-полостей, так

как большое количество имеющихся в этой структуре малых полостей, если они вакантны (молекулы-гости таковы, что занимают только большие полости), делают ее неустойчивой. Поэтому значительная часть малых полостей должна быть заполнена молекулами вспомогательного гостя (на рис. 6 показано, что малые D'- и D-полости в ГС-III заняты вспомогательным газом - ксеноном; малые гости не могут конкурировать с большими за E-полость из-за существенно меньшего ван-дер-ваальсового взаимодействия) с образованием двойных гидратов (например, $C_6H_{11}CH_3(2y' + 3y)H_2S \cdot 34H_2O$, где y' и y - степень заполнения D'- и D-полостей соответственно). Что касается гидратов, в которых гостями являются молекулы одного сорта, то оказалось, что структура КС-II из-за относительно высокого содержания малых додекаэдрических полостей и хорошей их стабилизации в случае таких малых молекул, как O_2 , N_2 , Ar и Kr (3,8-4,0 Å), становится более выгодной. В предельном случае если все полости здесь заполняются молекулами-гостями одного сорта, то стехиометрия гидрата, как видно из табл. 2, $G \cdot 5(2/3)H_2O$. В дополнение к сказанному отметим недавнюю работу немецкого ученого В. Кухса с соавторами, которые экспериментально показали, что в больших полостях КС-I и КС-II может разместиться по две молекулы азота. Очевидно, что в полости H расположиться двум молекулам выгоднее, чем в чуть меньшей полости T, и поэтому гидраты КС-II с малыми гостями устойчивее, чем гидраты КС-I. Что же касается гидратов с более крупными молекулами (H_2S , Xe и др.), для которых размещение по две в одной полости затруднительно, то для них выгоднее КС-I.

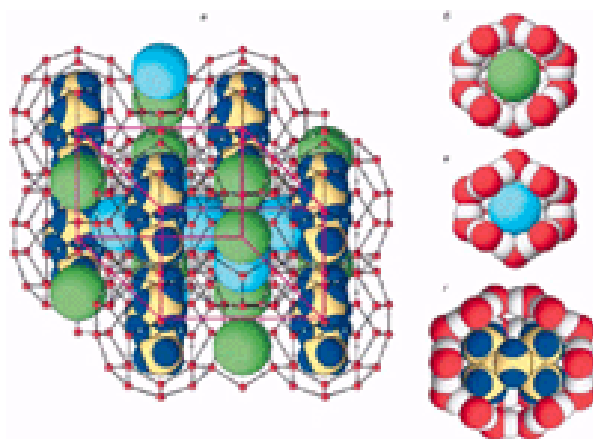


Рис. 6. а - структурный фрагмент ГС-III.

Влияние давления. Важной особенностью водных клатратных каркасов является то, что они состоят из двух типов полостей: больших и малых, причем для стабильности структуры (при не очень низких температурах) большие полости должны быть заняты практически полностью, в то время как малые могут быть полностью вакантны. Поскольку в различных гидратных структурах отношение малых полостей к большим варьируется в широких пределах ($2 > Rt > 0$) (в тех случаях, когда малые D-полости остаются вакантными), то коэффициенты упаковки образующихся гидратов для разных структур будут значительно отличаться друг от друга ($0,47 < k < 0,60$). Таким образом, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона $\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$ (где T - абсолютная температура, ΔV и ΔH - изменение объема и энтальпии в реакции разложения гидрата), поведение гидратов под давлением тоже будет разное - от дестабилизации гидратов КС-II со стехиометрией 1:17 (например, для гидратов ТГФ*17H₂O $dT/dp = -2,5$ К/кбар, $k = 0,485$) до существенной стабилизации для гидратов КС-I (например, для C₂H₄O*6,7H₂O $dT/dp = 7,0$ К/кбар, $k = 0,537$). Если же в двойном гидрате КС-II каждый гость заполняет соответствующую ему полость, то, поскольку комплементарность в этом случае выше, еще выше становятся и коэффициент упаковки, и dT/dp (например, для гидрата ТГФ*0,5Pr₄NF*16H₂O $dT/dp = 10$ К/кбар, $k = 0,591$). В структуре этого гидрата большие H-полости заняты средними по размеру молекулами тетрагидрофурана, а малые полости (точнее, их комбинацию - D4) занимают катионы тетрапропиламмония.

Фазовые диаграммы. На рис. 7 изображена P,T-фазовая диаграмма системы метан - вода. Как видно на рис. 7, гидрат, образующийся при небольших значениях давления, оказывается устойчивым, если термобарические условия расположены справа снизу от линий трехфазных моновариантных равновесий (ihg, lhg, ilh). Таким образом, если созданы условия, отвечающие такой области устойчивости, то гидрат рано или поздно образуется (при достаточном количестве газа и воды). При очень высоких давлениях, поскольку сжимаемость флюидных фаз выше, чем твердой гидратной, наступает момент, когда объем гидратной фазы и фазы продуктов разложения становится одинаковым и, следовательно, кривая

разложения гидрата (Ihg) проходит через максимум ($47,7^{\circ}\text{C}$ при 5 кбар). При достижении точки Qh наблюдается излом на кривой разложения гидрата, что трактуется как образование нового гидрата hх, состав и структура которого в настоящее время неизвестны. Но так как трудно предположить между метаном и водой какие-либо взаимодействия, кроме ван-дер-ваальсовых, то можно полагать, что это соединение имеет также клатратную природу. Новый гидрат несколько более плотный, чем гидрат КС-I (h), однако, по всей вероятности, менее плотный, чем автоклатратный лед VI (i6). Поэтому можно допустить, что где-то при 17 кбар линия плавления льда VI (i6l) пересечет линию разложения гидрата hх (Ihxg).

Нужно заметить, что очень часто в силу кинетических факторов и при создании необходимых термодинамических условий реакция образования гидратов сразу не протекает до конца и требует длительного времени. Разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование, но в случае гидратов углеводородов при температурах ниже 0°C в области относительно невысоких давлений, где они метастабильны (левее линии ihg), разложение происходит не сразу и гидраты могут храниться долгие годы за счет эффекта самоконсервации.

Переход гидратов КС-II в гидраты КС-I. Так как для гидратов КС-II со стехиометрией 1:17 соотношение малых полостей к большим наибольшее (имеются в виду гидраты, которые могут существовать с полностью вакантными малыми полостями), то их упаковочные коэффициенты наименьшие (после льда Ih), и поэтому они дестабилизируются давлением. Рано или поздно с повышением давления они становятся термодинамически нестабильными и замещаются гидратами КС-I со стехиометрией примерно 1:7. Например, в системе ТГФ*17H₂O при давлениях выше 2,85 кбар гидрат КС-II со стехиометрией 1:17 становится неустойчивым и на смену ему приходит гидрат КС-I со стехиометрией 1:7.

Включение гостя в клатратную водную решетку приводит к повышению коэффициента упаковки по сравнению со льдом Ih ($k = 0,43$) до 0,47-0,52 для гидратов КС-II (со стехиометрией 1:17), для гидратов КС-I до 0,53-0,58 и, наконец, для гидратов с полностью заполненными полостями до 0,59-0,60). Как уже было отмечено, поведение гидратов под давлением варьируется от дестабилизации до

различной степени стабилизации. Комплементарность гостевой молекулы и полости хозяина (даже в наилучшем случае) все же не является достаточно хорошей для образования самой плотной упаковки с коэффициентом, близким к 0,74. Поэтому при высоких давлениях плотность клатратной структуры становится меньше плотности флюидной фазы (фаз), что приводит к максимумам на кривых разложения гидратов (как в случае с гидратом метана, рис. 7, б).

Газовые гидраты и климат Земли.

Основные компоненты воздуха, азот и кислород, прозрачны для излучений, преобладающих в атмосфере Земли. В то же время многие другие атмосферные газы активно поглощают волны инфракрасного диапазона, испускаемые земной поверхностью. Это явление называется парниковым эффектом. Благодаря ему средняя температура земной поверхности повышена на 33°C и на Земле существует жизнь.

В настоящее время ежегодно сжигается такое количество топлива, для создания которого природе потребовалось полмиллиона лет. С начала индустриальной революции (примерно с 1850 года) концентрация в атмосфере углекислого газа, который вносит основной вклад (после паров воды) в потепление, увеличилась на 25%. К середине XXI века ожидается увеличение этой концентрации еще на 50%, что соответствует повышению приповерхностной температуры Земли на $1,5\text{-}4,5^{\circ}\text{C}$.

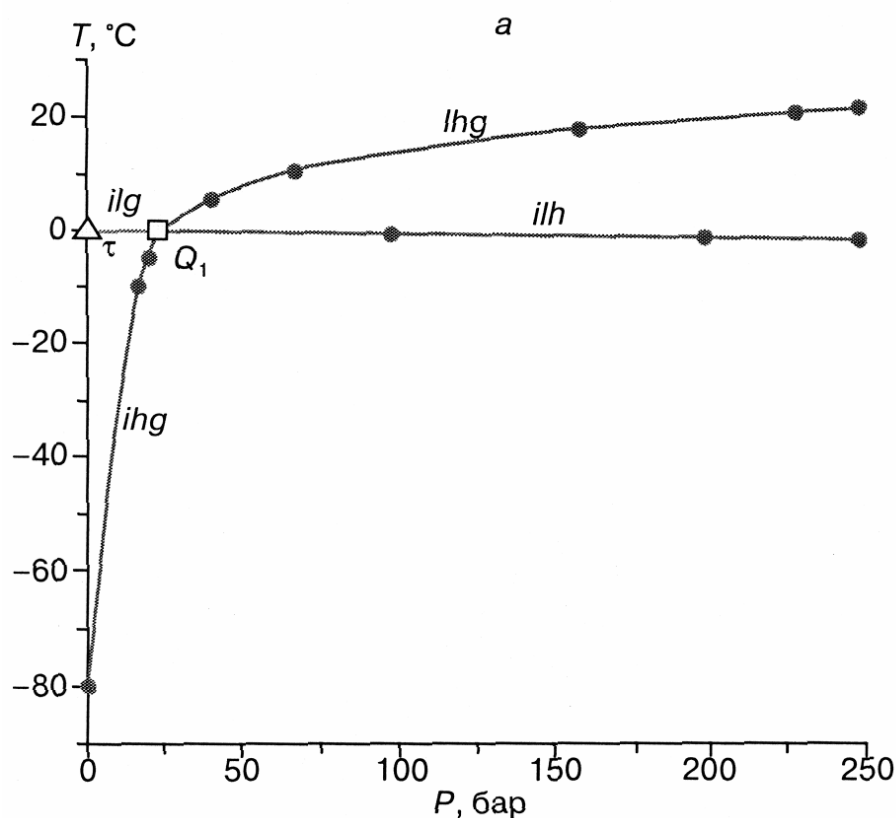


Рис.7. P, T-фазовая диаграмма системы метан - вода.

Следующий по величине вклад в потепление вносит метан - основной неводный компонент природных газогидратов, концентрация которого в атмосфере примерно в 200 раз ниже, чем концентрация CO_2 . Однако, во-первых, как мы уже отмечали, радиационная активность метана примерно в 21 раз выше, чем углекислого газа. Во-вторых, в ближайшие 50-60 лет ожидается удвоение его концентрации. В середине прошлого века парниковый эффект от метана составлял 6% по отношению к эффекту, даваемому углекислым газом, сейчас он составляет уже 10%, а через полвека достигнет 14%. Анализ воздуха, захватываемого полярными льдами, показывает, что современный прирост концентрации метана в атмосфере беспрецедентен за последние 160 тыс. лет. Источники этого прироста неясны. Весьма возможно, что одним из источников служат наблюдаемые и скрытые выбросы метана при разложении природных газовых гидратов.

Во всяком случае ясно одно - потепление происходит. Проблема, над которой сейчас задумывается все большее число исследователей, - когда и как отзовутся на это потепление крайне чувствительные к параметрам среды ГГ. Количество метана,

которое таят в себе природные ГГ, в 3 тыс. раз превосходит его количество в атмосфере ($(6-7) \cdot 10^{12} \text{ м}^3$). Освобождение этого парникового потенциала имело бы страшные последствия для человечества. Потепление может вызвать разложение гидратов, а освобождающийся при этом метан приведет к дальнейшему потеплению. Таким образом, может начаться самоускоряющийся процесс.

Имеющиеся на сегодня упрощенные оценки изменения температурных профилей земной коры приводят к следующим заключениям. Субмаринные ГГ, расположенные в пределах акватории Мирового океана, внутренних морей и озер, опасений пока не вызывают. При любом развитии событий они останутся стабильными по меньшей мере в ближайшую тысячу лет. Наибольшую опасность представляют гидраты, которые уже сейчас находятся в метастабильном состоянии (в зонах вечной мерзлоты). Особенно подвержены изменению климата газогидратные отложения континентальных арктических шельфов. Благодаря поднимающемуся уровню моря они омываются водами Северного Ледовитого океана и испытывают повышение поверхностных температур на 10°C и более в последние 10 тыс. лет. Количество метана, освобождающегося из этого источника, уже сегодня составляет около $5,6 \cdot 10^9 \text{ м}^3/\text{год}$, то есть около 1% всех известных источников атмосферного метана. Для этого источника газовых гидратов критической является температура -2°C , выше которой перестает действовать эффект самоконсервации и начинается обвальное разложение газовых гидратов. Выдвинута интересная и достаточно хорошо аргументированная гипотеза, согласно которой периодические потепления и оледенения на Земле вызваны разложением и образованием газовых гидратов. В целом решение проблемы взаимосвязи климат - ГГ находится сегодня в зачаточном состоянии. Компьютерное моделирование не дает однозначного прогноза развития климата. Имеющиеся гипотезы весьма спорны, оценки приблизительны, расчеты дают большой разброс результатов.

Другие возможные проявления.

ГГ - важное вещество приповерхностной геосферы. В отличие от большинства других это вещество крайне чувствительно к изменениям внешних параметров

среды. Небольшое изменение температуры или давления может привести к превращению прочно сцементированных гидратосодержащих пород в разжиженную массу и к освобождению огромных количеств газа, делающего этот процесс необратимым. Инициаторы таких процессов могут быть самые разнообразные. Это вулканическая деятельность, понижение уровня Мирового океана, повышение температуры у основания зоны стабильности за счет продолжающегося процесса седиментации и, наконец, деятельность человека. В природе эти процессы наблюдаются и могут послужить разгадкой многих до сих пор непонятных явлений.

Газогидраты подвергают опасности основания прибрежных структур. С процессами диссоциации гидратов теперь связывают наблюдающиеся во многих районах Земли подводные оползни, осадочные блоки и обвалы. Этим же объясняют действие подводных грязевых вулканов в Каспийском море и побережье Панамы. Еще одно проявление гидратов - выбросы газа в окрестностях острова Беннетта (Новосибирские острова) и в Охотском море. В последнем случае выбросы обусловлены газовым фонтаном, бьющим на глубине 770 м. Исследования с подводных обитаемых аппаратов "Пайсис" обнаружили в районе фонтана характерные формы аномального поля: провальные воронки и ямы, поддонные ниши и пещеры, целую систему сообщающихся гротов.

Идея гидратного объяснения тайны Бермудского треугольника получила недавно поддержку. Согласно этой гипотезе, разложение находящихся в этом районе гидратов приводит к освобождению огромных объемов газа. Поднимаясь вверх, они превращают водную поверхность в пузырящуюся пену, мгновенно поглощающую любой корабль, и создают восходящее в небо облако метана, приводящее к гибели самолета за счет потери управления в этом мощном потоке.

Недавно предложено объяснение еще одной катастрофы. В ночь 21 августа 1986 года внезапный выброс газов из озера Ниос (площадью 1,48 км² и глубиной 208 м), расположенного в кратере потухшего вулкана Камерун, привел к гибели более 1700 человек и 3000 голов скота. Сероводород, сернистый газ, углекислый газ,

метан и другие газы, выделившиеся в результате разложения гидратов, создали смертельное облако объемом $(4-6) \cdot 10^7 \text{ м}^3$.

Примером последствий вмешательства человека в мир природных гидратов служат крупнейшие аварии в ходе научно-исследовательских экспедиций, послужившие даже причиной запретов на бурение в водах океана. Так, например, в 1989 году компания "Сага петролеум АС" понесла убытки в размере 90 млн. долларов при бурении скважины на севере Норвежского моря.

Природа подсказывает, что процессы газогидратообразования могут быть широко использованы в различных отраслях человеческой деятельности, в частности для хранения больших объемов газа (в том числе неустойчивых и взрывоопасных), в технологиях очистки и разделения газов, бескомпрессорном создании высоких давлений (см. рис 7, б). Имеются предложения применения газогидратов для опреснения морской воды, а в 1961 году Л. Полинг предложил теорию анестезии, основанную на образовании микрокристаллов газовых гидратов в нервных волокнах. Выдвинуты также идеи о захоронении парниковых и токсичных газов в форме газогидратов на дне Мирового океана с целью оздоровления экологической ситуации на Земле.

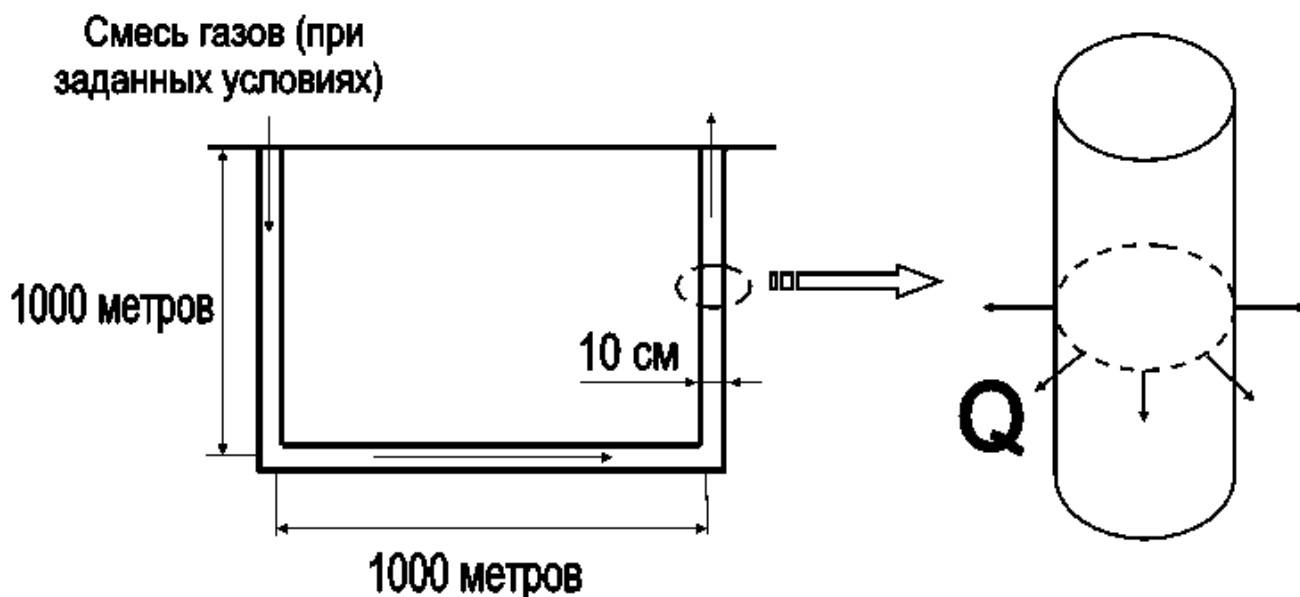
Перспективы исследования газовых гидратов.

- Газовые гидраты как нетрадиционный источник углеводородов
- Разработка технологий транспортировки природного газа в гидратном состоянии
- Решение технических проблем бурения и эксплуатации скважин в толще мерзлых пород
- Возможность использования газогидратных скоплений в криолитозоне для локального газоснабжения
- Разработка технологий предупреждения гидратообразования в системах сбора и промысловой подготовки газа
- Разработка технологий разделения газов основанных на процессах гидратообразования

- Разработка технологий утилизации CO_2 , основанных на переводе CO_2 в гидратную форму и захоронение гидрата CO_2 на дне морей и в криолитозоне
- Оценка эмиссии метана и CO_2 в атмосферу при глобальном потеплении

Постановка задачи.

При разработке газогидратных месторождений требуется источник энергии для использования технологии термохимического извлечения метаносодержащего газа из газогидратных месторождений. Одним из возможных вариантов разработки таких месторождений является использование тепла горячего газа, протекающего по скважине в газогидратном пласте.



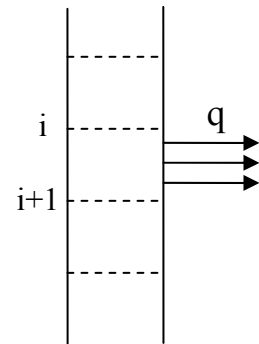
Рассмотрено нестационарное течение заданной смеси горячих газов с постоянной по сечению скважины заданного радиуса температурой. Конструкция скважины позволяет производить циркуляцию газа в пласте. Глубина скважины и протяженность горизонтального участка считаются заданными. Породы пласта имеют более низкую температуру, чем температура прокачиваемого газа, поэтому от поверхности трубы уходит тепловой поток. Поскольку время течения газа по скважине мало по сравнению с характерным временем прогрева пород и градиенты температур по оси скважины много меньше радиальных градиентов, задачу нахождения температурного поля пород в сечении, перпендикулярном оси скважины, можно считать плоской, а течение газа квазистационарным в температурном поле пород. Для определения поля температур, величин тепловых потоков используется следующая система уравнений:

1. уравнение Бернулли $\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v^2}{2} + gz \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} = h_\tau$, $h_\tau = \xi \frac{v^2}{2}$, $\xi = \frac{0.3164}{\text{Re}^{\frac{1}{4}}}$
2. уравнение неразрывности $\rho v S = \text{const}$
3. уравнение для потерь тепла $Q_m c_p \frac{\partial T_g}{\partial z} = 2\pi R q$
4. уравнение теплопроводности $\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$
5. закон Фурье $q = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R_{\text{кв}}}$
6. уравнение состояния $PV = RT$

Метод решения.

Поставленная задача решалась методом конечных разностей. Скважина разбивалась на мелкие кусочки. Для определения температуры газа в процессе движения использовался следующий алгоритм:

1. по известной температуре газа на i -ом участке определяется распределение температур в окружающих скважину пород (при помощи уравнения теплопроводности)
2. далее по закону Фурье находится значение теплового потока



3. из уравнения $Q_m c_p \frac{\partial T_g}{\partial z} = 2\pi R q$ определяется падение температуры на участке в результате отдачи тепловой энергии в пласт
4. для определения падения давления используется уравнение Бернулли

Решение.

В результате решения по разработанному алгоритму была получена зависимость температуры от координаты. Далее данные были аппроксимированы и получена следующая зависимость:

$$T_{\text{газа}}(z) = T_{\infty} + (T_0 - T_{\infty}) \exp\left(-\frac{aR}{c_p Q_m R} z\right)$$

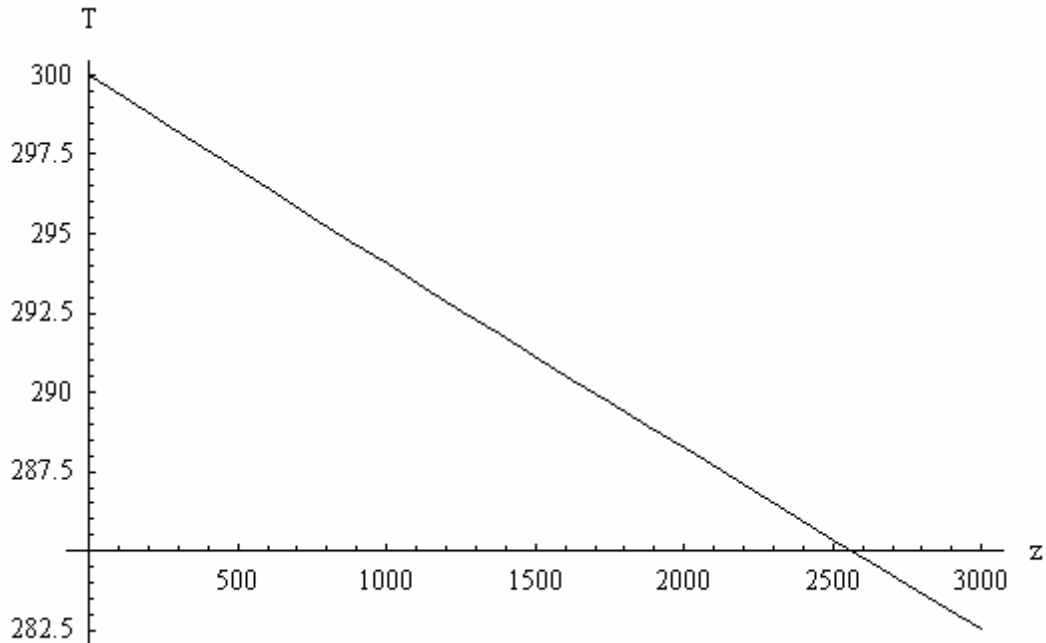


Рис.8. Зависимость температуры от координаты.

На рис.8 представлен график зависимости температуры от координаты. Из которого видно, что температура в процессе движения газа падает с 300°C до 282°C . Таким образом, средняя температура газа в процессе движения примерно равна 290°C .

Дифференциальное уравнение теплопроводности решалось численно при помощи математического пакета Mathematica 5.0 (Приложение №2). Для решения были заданы два граничных условия и начальное условие (рис.9).

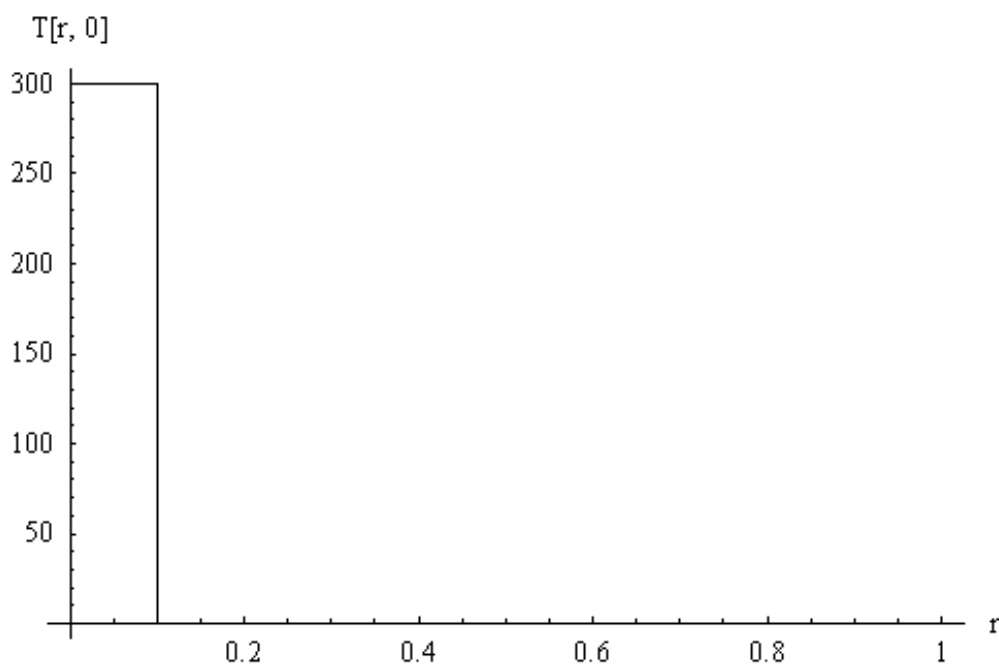


Рис.9. Начальное условие.

На рис.10 представлен график зависимости температуры пород от координат для сечения с температурой равной среднему на всем протяжении скважины. Из которого видно, что процесс прогрева очень медленный и радиус воздействия ограничивается небольшой величиной.

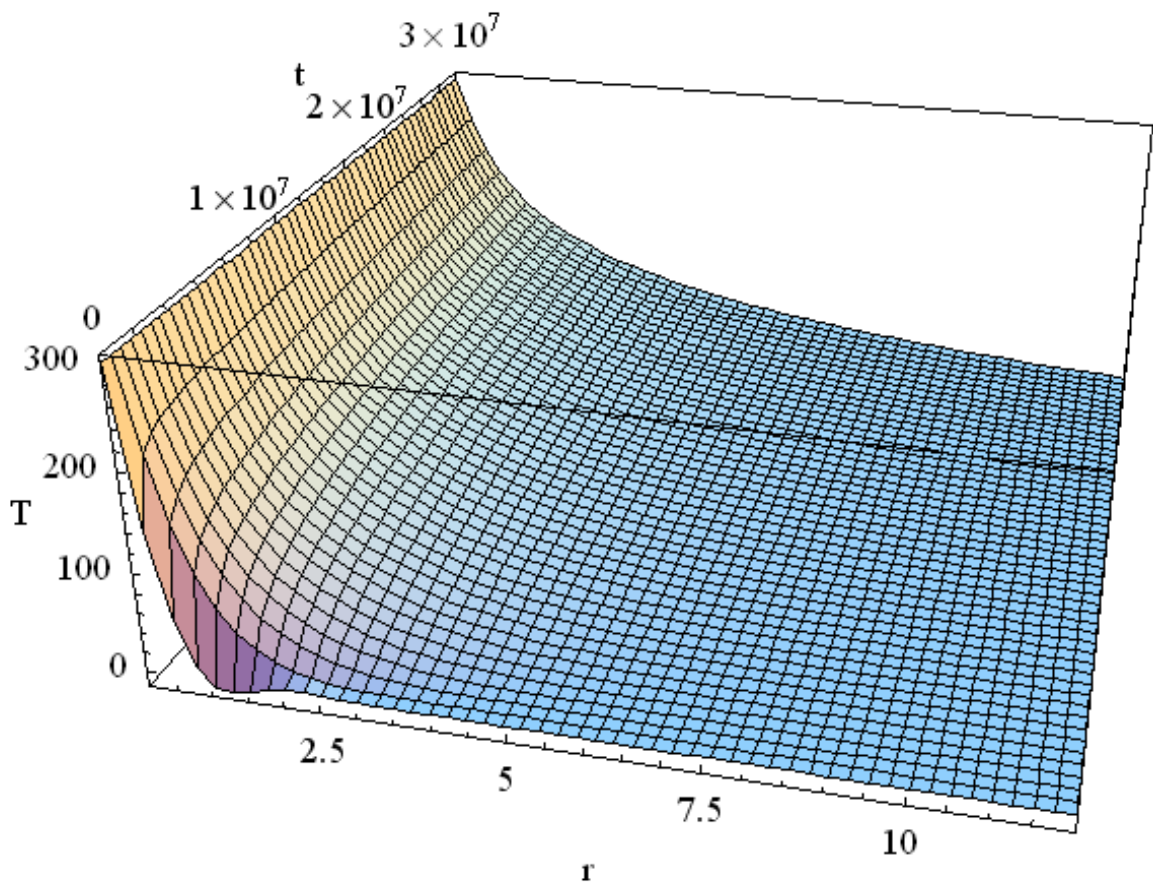


Рис.10. Зависимость температуры пород от координат.

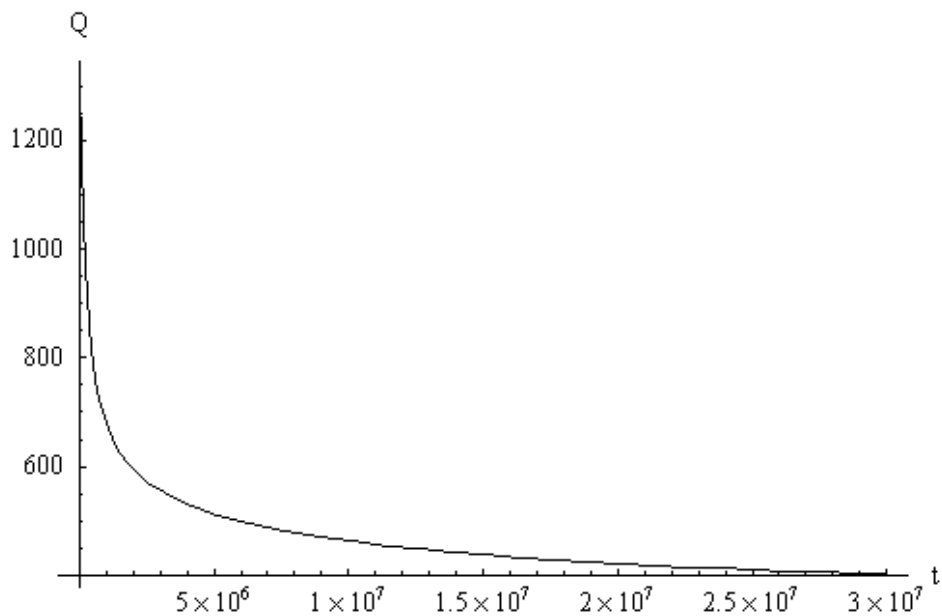


Рис.11. Зависимость теплового потока от времени найденная по закону Фурье.

На рис.11 представлен график зависимости теплового потока от времени. Из которой следует, что эффективность прогрева сильно снижается в процессе воздействия.

Так же была написана программа на языке программирования Borland Delphi 7.0 для решения дифференциального уравнения теплопроводности (Приложение №1). Уравнение решалось методом конечных разностей по следующей схеме:

$$T[i]:=T[i]+0.1*(T[i+1]-2*T[i]+T[i-1])+(T[i+1]-T[i-1])/(2*i))$$

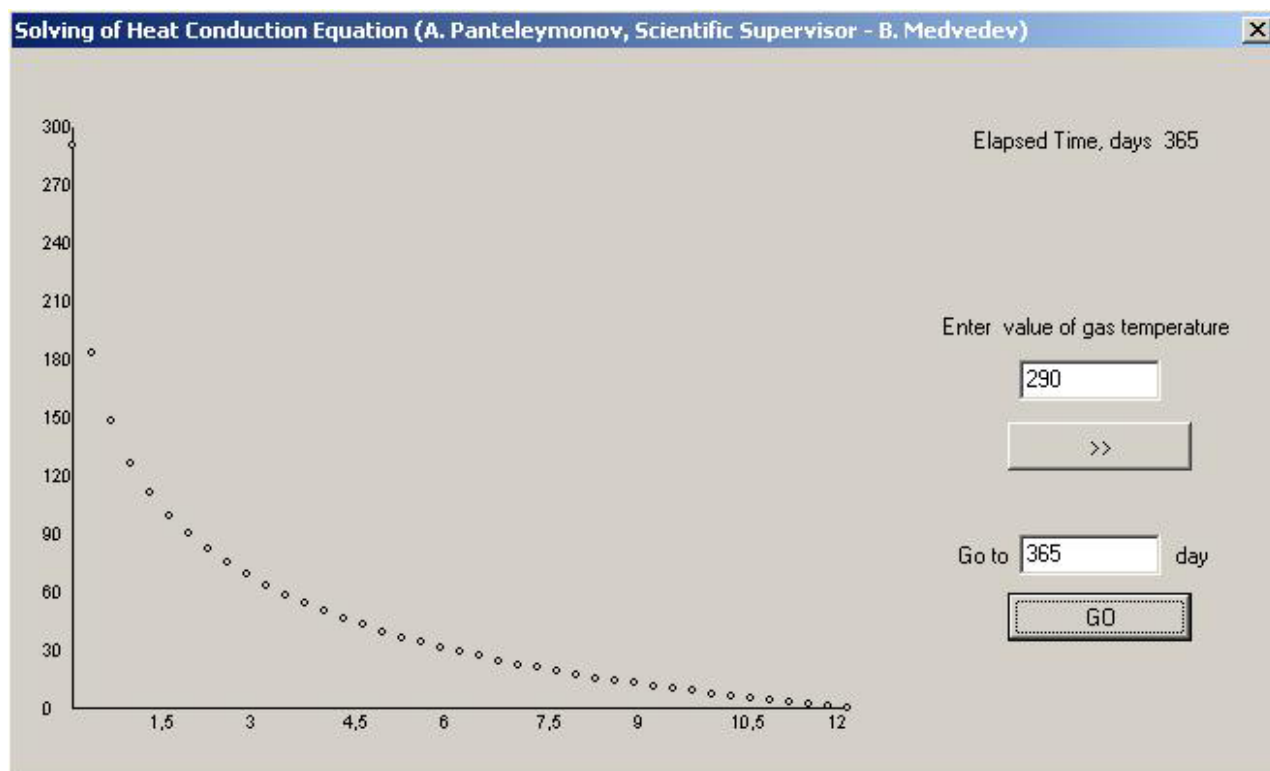


Рис.12. Зависимость температуры пород от координат.

Вывод.

В заключение, для оценки эффективности исследованной технологии, была произведена оценка значения скорости разложения газовых гидратов. Для оценки скорости разложения было сделано предположение о том, что на разложение газовых гидратов идет около 30% суммарной энергии. Далее был составлен баланс энергий. После составления уравнения баланса энергий было получено, что скорость разложения равна $10 \text{ м}^3/\text{с}$ (9,8 млрд. $\text{м}^3/\text{год}$). Полученная величина сравнима с дебитом газовой скважины (50 млрд. $\text{м}^3/\text{год}$).

Приложения.

Приложение №1.

unit Unit1;

interface

uses

Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
Dialogs, StdCtrls, Buttons, ExtCtrls;

const

n = 40;

Tau = 86400;

Ro = 0.3;

coificient_of_conduction = 10E-6;

type

TForm1 = class(TForm)

Label1: TLabel;

BitBtn1: TBitBtn;

Edit1: TEdit;

Label2: TLabel;

Label3: TLabel;

Label4: TLabel;

Edit2: TEdit;

Label5: TLabel;

BitBtn2: TBitBtn;

```

PaintBox1: TPaintBox;
procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
procedure BitBtn2Click(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);

private
    { Private declarations }

public
    { Public declarations }
end;

var
    Form1: TForm1;
    T: array[0..n] of real;
    a: real;
    m: integer;
implementation

    {$R *.dfm}

    procedure DrawSpot(x,y: integer);
    begin
        Form1.PaintBox1.Canvas.Ellipse(15+(x-2),315-(y-2),15+(x+2),315-(y+2));
    end;

    procedure DrawCoordinates;
    var

```

```

i: integer;
begin
with Form1.PaintBox1.Canvas do begin
MoveTo(15,315);
LineTo(415,315);
MoveTo(15,315);
LineTo(15,15);
for i:=1 to n div 5 do TextOut(5+i*50,317,FloatToStr(5*i*Ro));
for i:=0 to 10 do TextOut(0,310-i*30,IntToStr(30*i));
end;
end;

```

```

procedure TForm1.BitBtn1Click(Sender: TObject);
var
i,j,k: integer;
label 1;
begin
PaintBox1.Refresh;
DrawCoordinates;
if TryStrToInt(Edit1.Text,k) then
T[0]:=k
else begin
MessageDlg('Incorrect data input', mtInformation,[mbOk],0);
goto 1;
end;
if m = -1 then begin
for i:=1 to n do T[i]:=0;
for i:=0 to n do DrawSpot(i*10,StrToInt(FloatToStr(T[i])));
end;

```

```

if m > -1 then begin
for j:=1 to 5 do
for i:=1 to n-1 do T[i]:=T[i]+ 0.1*(T[i+1]-2*T[i]+T[i-1]+(T[i+1]-T[i-1])/(2*i));
end;

```

```

for i:=0 to n do DrawSpot(i*10,StrToInt(FloatToStr(Round(T[i]))));
m:=m+1;
Label3.Caption:=FloatToStr(m/2);
1:
end;

```

```

procedure TForm1.BitBtn2Click(Sender: TObject);
var
i,j,k,d: integer;
label 1;
begin
if not(TryStrToInt(Edit2.Text,d)) or not(d>m/2) or (T[0] = 0) then begin
MessageDlg('Incorrect data input', mtInformation,[mbOk],0);
goto 1;
end;
for k:=1 to (2*d-m) do begin
PaintBox1.Refresh;
DrawCoordinates;
for j:=1 to 5 do
for i:=1 to n-1 do T[i]:=T[i]+ 0.1*(T[i+1]-2*T[i]+T[i-1]+(T[i]-T[i-1])/(2*i));
for i:=0 to n do DrawSpot(i*10,StrToInt(FloatToStr(Round(T[i]))));
Sleep(40);
m:=m+1;
Label3.Caption:=FloatToStr(m/2);

```

end;

1:

end;

```
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
```

```
begin
```

```
m:=-1;
```

```
end;
```

```
end.
```


Приложение №2.

```
R1 = 0.1
R2 = 12
Tгаза = 300
Tсредн = 0
 $\chi = 10^{-6}$ 
tзап = R12 /  $\chi$ 
 $\lambda = 2$ 
u0 = Which[0 < r ≤ R1, Tгаза, R1 < r ≤ R2, Tсредн]
Plot[u0, {r, 0, 1}, AxesLabel → {r, u[r, 0]}, TextStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 14}]
NDSolve[{∂tu[r, t] ==  $\chi$  * (∂r,ru[r, t] + ∂ru[r, t] / r), u[r, 0] == u0, u[R1, t] == Tгаза, u[R2, t] == Tсредн},
u, {r, R1, R2}, {t, 0, 3 * 107}]
Plot3D[Evaluate[u[r, t] /. First[%]], {r, R1, R2}, {t, 0, 3 * 107}, AxesLabel → {"r", "t", "T"},
TextStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 18}, PlotRange → All, ViewPoint → {0.5, -2, 1},
PlotPoints → 50]
Plot[Evaluate[u[r, 3 * 107] /. First[%]], {r, R1, 12}, PlotRange → All, AxesLabel → {"r", "T"}]
Plot[Evaluate[u[8, t] /. First[%]], {t, 0, 3 * 107}, PlotRange → All]
Plot[Evaluate[- $\lambda$  * Derivative[1, 0][u][R1, t] / (Tгаза - Tсредн) /. First[%]], {t, 0, 3 * 107},
AxesLabel → {t,  $\alpha$ }, TextStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 14}, PlotRange → All]
Plot[Evaluate[- $\lambda$  * Derivative[1, 0][u][R1 + 0.1, t] /. First[%]], {t, 0, 3 * 107},
AxesLabel → {t, Q}, TextStyle → {FontFamily → "Times", FontSize → 14}, PlotRange → All]
```

Литература.

- Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. N 2.
- Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. Новосибирск: НГУ, 1988. С. 1-101.
- Васильев В.Г., Макогон Ю.Ф., Требин Ф.А. и др. Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи // Открытия в СССР, 1968-1969 гг.: Сборник. М.: ЦНИИПИ, 1970.
- Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
- Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. 128 с.