

В.І. Бондаренко, К.С. Сай, К.А. Ганушевич, М.П. Овчинніков

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Розглянуто можливість отримання газових гідратів з метану вугільних товщ. Проаналізовано дослідження інтенсифікації процесу гідратоутворення, проведено лабораторні експерименти з отримання газогідратів. Розроблено математичні моделі процесу одержання газових гідратів, побудовані на емпіричних даних.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрена возможность получения газовых гидратов из метана угольных толщ. Проанализированы исследования интенсификации процесса гидратообразования, проведены лабораторные эксперименты по образованию газогидратов. Разработаны математические модели процесса получения газовых гидратов, построенные на эмпирических данных.

MATHEMATICAL MODEL DEVELOPMENT OF HYDRATE FORMATION PROCESS INTENSIFICATION BASED ON THE RESULTS OF EXPERIMENTAL STUDIES

The consideration is given to gas hydrate formation from coal strata methane. Intensification of gas hydrate formation is analyzed based on laboratory experiments conduction. Mathematical models of gas hydrate receive are developed based on empirical data.

ВСТУП

Високі ціни на вуглеводні, виснаження традиційних родовищ газу, використання вуглеводневої сировини як аргументу у міжнародних відносинах підштовхують світову спільноту до розвитку проектів з одержання альтернативної енергії. Близько половини видобутку природного газу у США вже забезпечується за рахунок нетрадиційного природного газу, проекти з розвитку альтернативної енергетики активно розвиваються у Канаді, Великобританії, Польщі, Туреччині та Україні.

Зі сланцевим газом, метаном вугільних родовищ, газом пісковиків, газовим конденсатом та іншою вуглеводневою сировиною, яка залягає у нетрадиційних колекторах, значну увагу привертають природні газогідрати. Газові гідрати – це сполуки газу та води, які є стійкими при низьких температурах і підвищеному тиску. Відносяться до нестехіометричних сполук, тобто сполук змінного складу. Найпоширенішими газогідратами є гідрати метану – сполуки води та метану, поклади яких у донних осадових породах морів та океанів є досить значними у різних частинах світу, і які у не-

далекому майбутньому можуть стати альтернативним джерелом природного газу.

Окрім природних газових гідратів перспективним напрямом досліджень є отримання штучних газогідратів з метану вугільних пластів, що містяться у вугільних родовищах, видобуток якого не супроводжується видобутком вугілля. Вугілля може видобуватися в майбутньому залежно від геологічних умов, технічної й економічної доцільності.

МЕТАН ВУГІЛЬНИХ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Головні ресурси метану вугільних родовищ України зосереджені у Донецькому та Львівсько-Волинському кам'яновугільних басейнах. Загальні прогнозні ресурси метану, що містяться у вугільних родовищах України, становлять 12 – 13 трлн м³, з яких 3 – 3,5 трлн м³ – видобувні ресурси метану вугільних пластів [1]. Прогнози майбутнього видобутку метану вугільних родовищ – від 1 до 10 млрд м³ на рік вже у 2030 р. [2].

У світовій теорії та практиці метан вугільних родовищ поділяється на шахтний метан і метан вугільних пластів. Метан вугільних пластів – це метан, що видобувається з вугільної товщі шляхом буріння вертикальних або направлених свердловин з поверхні, без або із застосуванням гідророзриву чи інших заходів зі стимуляції видобутку газу. На цей час масштабні проекти з видобутку метану вугільних пластів здійснюються у США, Канаді та Китаї. В Україні видобуток даного енергоресурсу як нетрадиційного виду палива знаходиться на стадії розробки і вважається перспективним напрямом вивчення.

Практична реалізація проектів із видобутку метану вугільних пластів на сьогодні залежить від залучення сучасних технологій, інвестицій та досвіду провідних енергетичних компаній світу. Незважаючи на те, що в Україні видано десятки ліцензій, які дозволяють проводити роботи із вивчення та навіть видобутку метану вугільних пластів, впровадження масштабних

проектів досі не є реалізованим повною мірою, адже стримується відсутністю сприятливих регуляторних умов й високими інвестиційними витратами та собівартістю видобутку.

У свою чергу, шахтний метан – це метан, що виділяється у процесі видобування вугілля на діючих шахтах. У цьому випадку метан становить небезпеку для шахтарів через властивість метаноповітряної суміші до самочинних вибухів. Для боротьби з метаном на багатьох шахтах побудовано складні системи вентиляції та дегазації з метою уловлювання шахтного метану та виведення його на поверхню, за межі шахтних вибоїв. Концентрація метану, отриманого через систему дегазації, може сягати 90% і більше.

За даними Міністерства енергетики та вугільної промисловості, у 2012 р. при видобутку 85,7 млн т вугілля було виділено 1,4 млрд м³ шахтного метану. Проте більшість метану через системи вентиляції вугільних шахт потрапила в атмосферу, і лише 370 млн м³ було вловлено системами дегазації. Більш того, тільки 43% із уловленого метану були у подальшому утилізовані для виробництва теплової та/або електричної енергії або спалено на факелі, тоді як решта так само потрапила в атмосферу [3].

Отже, Україна має суттєві запаси метану, що знаходиться у вугільних пластах, пропластках і оточуючих гірських породах, який може стати цінним енергоресурсом і використовуватися як паливо шляхом переведення у газогідратний стан і подальшим транспортуванням споживачеві. Розробка методу отримання газогідратів з шахтної метаноповітряної суміші та технологія його транспортування є надзвичайно актуальними й економічно доцільними при розробці вугільних родовищ. Комплексний підхід дозволить об'єднати технологію видобутку вугілля і метану в єдину систему.

АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

Для розробки процесу безперервного виробництва газових гідратів необхідним є розуміння швидкості гідратоутворення. Більшість відомих досліджень газових гідратів в основному зосереджено на вивченні механізму їх утворення та дисоціації [4 – 6]. При цьому їх результати показали, що ці процеси відбуваються досить повільно. Утворення газових гідратів у лабораторних умовах зазвичай займає від 6-ти годин до декількох днів і тижнів.

Пристрої для виробництва штучних газогідратів відрізняються між собою способами створення міжфазного контакту «газ – вода»:

- розпиленням води у газову фазу;
- введенням газу у рідку фазу шляхом спінювання сировини;
- комбінованим способом введення реагентів.

Одним з основних напрямів фізико-хімічних досліджень газових гідратів є вивчення кінетики гідратоутворення, що є особливо актуальним при моделюванні процесу отримання газогідратів як у лабораторних, так і в промислових умовах.

Для інтенсифікації процесу гідратоутворення можливим є застосування наступних методів:

- використання поверхнево-активних речовин (ПАР);
- вплив ударною хвилею на водогазову суміш;
- застосування електромагнітного статичного поля;
- інтенсивне перемішування води, насиченої розчином у ній газом, та інші.

Встановлено, що застосування добавок ПАР впливає на період зародження центрів кристалізації, розмір і концентрацію гідратних частинок на стадіях їх нуклеації та зростання. Встановлено, що на стадії нуклеації добавки ПАР збільшують кількість центрів кристалізації, а на стадії зростання гідратів пригнічують процеси агрегування

гідратних частинок. Як водне гідратоутворююче середовище можливе використання водного розчину поверхнево-активних речовин малої концентрації при тиску і температурі вище за рівноважні, необхідні для гідратоутворення.

Наявність у воді, яка є гідратоутворюючим середовищем, невеликих концентрацій ПАР сприяє утворенню твердих гідратів на поверхні реагуючої води у вигляді безформних пористих кристалів з пористістю у межах 30%, а не у вигляді суцільної твердої кірки, непроникної для газу, якби у воді не були присутні ПАР. Виникнення при цьому порової структури гідрату забезпечує постійний розвинений контакт між фазами, що реагують, оскільки гідратоутворююче середовище (водний розчин ПАР) постійно підсмоктується за рахунок капілярних сил крізь отриманий об'єм пористих кристалогідратів до верхньої межі контакту «газ – гідрат», забезпечуючи тим самим контакт між газом і водним середовищем і подальше утворення газових гідратів аж до повного переходу доданого водного розчину ПАР у гідрат газу.

Як прискорювачі процесу гідратоутворення можуть застосовуватися катіонні, аніонні або неіоногенні ПАР, якими можуть бути поліоксіетиленові прості ефіри, сорбітани, довголанцюгові спирти, сульфати, діоли, жирні кислоти, алкіліровані амонієві сполуки, сульфонієві сполуки або їх суміші. Краще, аби поверхнево-активною речовиною була четвертинна амонієва сполука, що містить чотири алкільні групи, з яких, щонайменше, одна має від 1 до 6 атомів вуглецю.

Для підвищення швидкості гідратоутворення також можливо у газорідинному середовищі створювати ударні хвилі тиску. Такі хвилі можуть бути створені за допомогою електромагнітних імпульсних випромінювачів чи пневмоударників, або іншими пристроями, і досягати величин у сотні атмосфер.

Поширення ударної хвилі достатньою протяжністю по газорідинному середовищу, внаслідок слабого затухання, призво-

дить до наступного фізичного явища: відбувається дроблення газової фази на дрібні газові бульбашки. Отже, збільшується міжфазна поверхня. Причому збільшення інтенсивності хвилі тиску призводить до дроблення газової фази на більш дрібні включення. Відносна швидкість газових включень у рідині у хвилі тиску значно перевищує відносну швидкість газової фази за відсутності хвилі тиску. Зі збільшенням амплітуди хвилі відносна швидкість газової фази у рідині зростає.

Електромагнітне статичне поле також істотно впливає на кінетику росту газогідратів. Дослідження впливу електромагнітних полів на процеси утворення газових гідратів показали, що в цих умовах формуються більш щільні та більш стійкі кристалогідрати. Крім того, виявлено, що під дією магнітних полів процес накопичення газогідратів значно прискорюється.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

При розробці способу отримання газових гідратів у промисловості одним із головних завдань є прискорення процесу гідратоутворення. На цей час в експериментальному вивченні кінетики гідратоутворення існує два принципово відмінних напрями: перший, – коли дослідження проводяться за відсутності вимушеного перемішування, тобто підведення гідратоутворюючих компонентів відбувається у результаті дифузії, а відведення тепла, що виділяється при фазовому переході тепла, – за законами теплопровідності; і другий напрям (динамічний режим), – коли вплив дифузії та теплопровідності знімається шляхом перемішування речовини.

У лабораторії інноваційних технологій НГУ під час проведення експериментальних досліджень були створені термобаричні параметри процесу гідратоутворення й отримані зразки газових гідратів штучним шляхом. Методика експериментальних досліджень ґрунтується на фізичному моде-

люванні та натурних експериментах у кліматермокамері КТК-3000 [7]. В основі методики лежить використання експериментальної установки НПО-5, що дозволяє моделювати задані термобаричні параметри процесу отримання газових гідратів у широкому діапазоні температур і тисків [8].

Основним завданням даної статті є кількісна характеристика тих закономірностей, що були отримані у результаті лабораторних досліджень. Аналіз виявлених закономірностей здійснювався за допомогою математичних моделей, побудованих на емпіричних даних.

Завдяки основним результатам, які були отримані на попередніх етапах досліджень, авторам вдалося оптимізувати вихідні умови з метою можливості інтенсифікації процесу гідратоутворення. У зв'язку з цим проведення експериментальних досліджень проводилось за трьома варіантами:

1 варіант – вільне перемішування у реакторі газу та води;

2 варіант – примусове перемішування водогазової суміші;

3 варіант – перемішування водогазової суміші у магнітному полі.

Отримані у ході лабораторних досліджень дані за трьома варіантами експериментів зведено в узагальнюючу таблицю (табл. 1) і, відповідно, побудовано узагальнюючий графік, що показує зміну інтервалу часу гідратоутворення при різних варіаціях параметрів процесу отримання газогідратів (рис. 1).

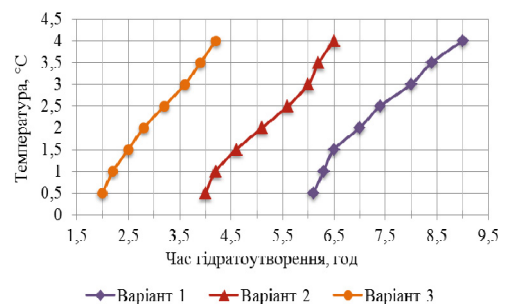


Рис. 1. Періоди утворення газових гідратів за трьома варіантами

	Варіант I	Варіант II	Варіант III
$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{ час}$		
+0,5	6,1	4	2
+1	6,3	4,2	2,2
+1,5	6,5	4,6	2,5
+2	7	5,1	2,8
+2,5	7,4	5,6	3,2
+3	8	6	3,6
+3,5	8,4	6,2	3,9
+4	9	6,5	4,2

Для аналізу отриманих у ході лабораторних досліджень даних була визначена функціональна залежність між вихідними параметрами для всіх варіантів. Перевірка адекватності побудованих моделей була виконана за допомогою розрахунку коефіцієнта детермінації за кожною моделлю.

Для визначення параметрів лінійної регресії було використано метод найменших квадратів. Нехай між даними (x_i, y_i) існує лінійна залежність. Загальний вигляд лінійної залежності – $y = ax + b$, де a та b невідомі. Параметри моделі були розраховані за формулами

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2},$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}.$$

Узагальнені результати розрахованих параметрів наведено на рис. 2, з рівняннями лінійної регресії для кожного варіанта.

Для визначення параметрів параболічної регресії було використано модифікований метод найменших квадратів.

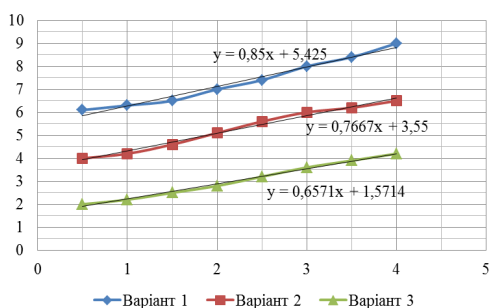


Рис. 2. Графіки та рівняння лінійної регресії для кожного з трьох варіантів

Нехай між даними (x_i, y_i) існує параболічна залежність. Загальний вигляд параболічної залежності – $y = ax^2 + bx + c$, де a , b і c невідомі. Параметри моделі розраховують із наступної системи рівнянь

$$\begin{cases} a \sum_{i=1}^n x_i^4 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + c \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i^3 + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + c \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i + nc = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases}.$$

Узагальнені результати розрахованих параметрів наведені на рис. 3, з рівняннями лінійної регресії для кожного варіанта.

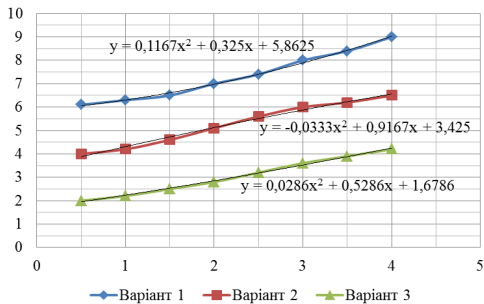


Рис. 3. Графіки та рівняння параболічної регресії для кожного з трьох варіантів

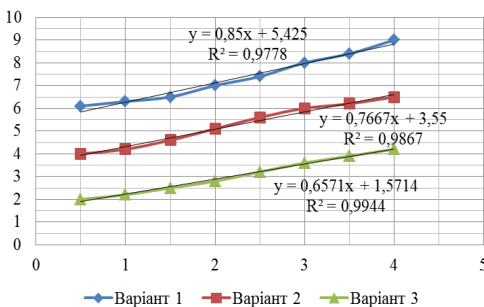


Рис. 4. Графіки та рівняння лінійної регресії з коефіцієнтами детермінації для кожного з трьох варіантів

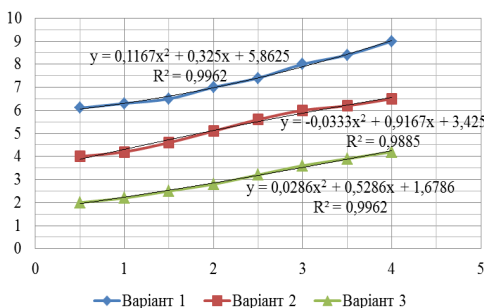


Рис. 5. Графіки та рівняння параболічної регресії з індексами детермінації для кожного з трьох варіантів

Перевірка адекватності побудованих моделей була виконана за допомогою розрахунку коефіцієнта детермінації за кожною моделлю. Для оцінки якості підбору лінійної функції було розраховано квадрат

лінійного коефіцієнта кореляції r_{xy}^2 , що називається коефіцієнтом детермінації. Коефіцієнт детермінації характеризує частку дисперсії результативної ознаки y , що пояснюється регресією в загальній дисперсії результативної ознаки

$$r_{xy}^2 = 1 - \frac{\sigma_{ocm}^2}{\sigma_y^2},$$

де $ESS = \sigma_{ocm}^2 = \frac{1}{n} \sum (y - y_x)^2$,

$$TSS = \sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum (y - \bar{y})^2 = \overline{y^2} - \bar{y}^2.$$

Узагальнені результати розрахованих параметрів для лінійної моделі наведено на рис. 4, з коефіцієнтами детермінації для кожного варіанта.

Якість нелінійної регресійної моделі визначається за допомогою нелінійного показника кореляції, що називається індексом кореляції для нелінійних форм зв'язку. Він розраховується через теорему розкладення дисперсій. Індекс детермінації для нелінійних форм зв'язку за характеристиками аналогічний звичайному коефіцієнту детермінації.

Якщо нелінійне по факторних змінних рівняннях регресії за допомогою методу заміни можна звести до парного лінійного рівняння регресії, то на це рівняння будуть розповсюджуватись усі методи перевірки гіпотез для парної лінійної залежності

$$R_{xy}^2 = 1 - \frac{ESS}{TSS} = 1 - \frac{\sigma_{ocm}^2}{\sigma_y^2} =$$

$$= 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_x)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}.$$

Узагальнені результати розрахованих параметрів для параболічної моделі наведено на рис. 5 з індексами детермінації для кожного варіанта.

Для виконання аналізу адекватності й вибору модулі отримані результати зведено в загальну табл. 2.

Отже, тому що індекси детермінації для всіх варіантів більше коефіцієнтів детермінації, параболічна модель є більш адекватною.

Остаточо приймаємо рівняння залежності між параметрами часу утворення газогідратів (T) від температури (t):

для 1 варіанта

$$T(t) = 0,1167t^2 + 0,325t + 5,8625 ;$$

для 2 варіанта

$$T(t) = 0,0333t^2 + 0,9167t + 3,425 ;$$

для 3 варіанта

$$T(t) = 0,0286t^2 + 0,5286t + 1,6786 .$$

КОЕФІЦІЄНТИ (ІНДЕКСИ) ДЕТЕРМІНАЦІЇ ДЛЯ ПОБУДОВАНИХ МОДЕЛЕЙ

Таблиця 2

	Лінійна модель	Параболічна модель
Варіант 1	0,9778	0,9962
Варіант 2	0,9867	0,9885
Варіант 3	0,9944	0,9962

ВИСНОВКИ

Значних шкідливих викидів метаноповітряних сумішей, які є цінним енергоресурсом і потребують утилізації, в атмосферу додає вугледобувна промисловість України. Отримання газових гідратів із метану вугільних пластів – актуальне завдання сьогодні, бо розробка вугільних родовищ має виконуватися комплексно і з забезпеченням безпеки навколишнього природного середовища. Проблема утилізації шахтного метану, що надходить на земну поверхню, є досить пріоритетною як для України, так і для багатьох вугледобувних країн світу. Останніми роками активно розробляється технологія, основана на здатності молекул газу і води утворювати газові гідрати. Транспортування газу у газогідратній формі – найбільш приваблива технологія, що дозволить постачати газ безпосередньо до споживача.

Головним параметром, який необхідно враховувати при розробці технології безперервного виробництва газогідратів, є швидкість гідратоутворення. Тому було проаналізовано існуючі способи інтенсифікації процесу гідратоутворення та проведено експе-

риментальні дослідження з отримання газових гідратів у лабораторних умовах за трьома варіантами – вільне перемішування у реакторі газу та води, примусове перемішування водогазової суміші та перемішування водогазової суміші у магнітному полі.

Для аналізу отриманих у ході експериментальних досліджень даних була визначена функціональна залежність між вихідними параметрами для усіх варіантів. Для визначення параметрів лінійної регресії було використано метод найменших квадратів. Для визначення параметрів параболічної регресії, що була прийнята в розрахунках, було використано модифікований метод найменших квадратів.

Перевірка адекватності побудованих моделей була виконана за допомогою розрахунку коефіцієнта детермінації за кожною моделлю за допомогою квадрата лінійного коефіцієнта кореляції, що називається коефіцієнтом детермінації. У результаті моделювання індекси детермінації для всіх варіантів більше коефіцієнтів детермінації, що підтверджує, що параболічна модель є більш адекватною.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Метан вугільних пластів в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://shalegas.in.ua/metan-vugil-nyh-plastiv-v-ukrayini/>

2. Стан і перспективи видобутку та використання метану вугільних родовищ України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://shalegas.in.ua/cbm-in-ukraine-perspectives/>

3. Yashchenko I. Status of coal mine methane degasification and utilization in Ukraine / I. Yashchenko // *Materials of conference METHANE EXPO 2013*. – Vancouver, Canada, 12 – 15 March 2013 [Electronic resource]. – Access mode: https://www.globalmethane.org/expo-docs/canada13/coal_09%20Ukraine.pdf

4. Kobayashi I. Microscopic observations of clathrate hydrate films formed at liquid / liquid interfaces. I. Morphology of hydrate films / Kobayashi I., Ito Y., Mori Y.H. // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 56. – P. 4331 – 4338.

5. Servio P. Morphology of methane and carbon dioxide hydrates formed from water droplets / Servio P., Englezos P. // *AIChEJ.* – 2003. – Vol. 49. – P. 269 – 276.

6. Пат. 68780, Україна, МПК 6С10L 3/10. Спосіб виробництва гідратів попутного нафтового газу з метою їх транспортування і зберігання / Л.О. Педченко, М.М. Педченко; заявник і власник патенту Педченко М.М. – № u201111388; заяв. 26.09.11; опубл. 10.04.12, Бюл. № 7.

7. Ovchynnikov M. Methodology of gas hydrates formation from gaseous mixtures of various compositions / M. Ovchynnikov, K. Ganushevych & K. Sai // *Mining of Mineral Deposits*. – The Netherlands: CRC Press/Balkema, 2013. – P. 203 – 205.

8. Овчинніков М.П. Утилізація шахтного метану дегазаційних свердловин та його транспортування у твердому стані / М.П. Овчинніков, К.А. Ганушевич, К.С. Сай // *Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць ІГТМ НАН України*. – Д., 2014. – № 115. – С. 131 – 140.

ПРО АВТОРІВ

Бондаренко Володимир Ілліч – д.т.н., професор, завідувач кафедри підземної розробки родовищ Національного гірничого університету.

Сай Катерина Сергіївна – асистент кафедри підземної розробки родовищ Національного гірничого університету.

Ганушевич Костянтин Анатолійович – аспірант кафедри підземної розробки родовищ Національного гірничого університету.

Овчинніков Микола Павлович – к.т.н., доцент кафедри підземної розробки родовищ Національного гірничого університету.