

Л.О. Педченко, М.М. Педченко

## ПРИМУСОВА КОНСЕРВАЦІЯ ГАЗОГІДРАТНИХ БЛОКІВ ШАРОМ ЛЬОДУ

*Теоретично й експериментально встановлено термодинамічні параметри адіабатних процесів примусової консервації охолоджених газогідратних блоків шаром льоду (цементация поверхневого шару та наморозування на поверхні шару льоду). Запропоновано фізичні та математичні моделі даних процесів.*

---

### ПРИНУДИТЕЛЬНАЯ КОНСЕРВАЦИЯ ГАЗОГИДРАТНЫХ БЛОКОВ СЛОЕМ ЛЬДА

*Теоретически установлены и экспериментально подтверждены термодинамические параметры адиабатных процессов принудительной консервации охлажденных газогидратных блоков слоем льда (цементация поверхностного слоя и намораживание на поверхности слоя льда). Предложены физические и математические модели данных процессов.*

---

### THE FORCIBLY PRESERVATION OF GAS HYDRATE BLOCKS BY LAYER OF ICE

*The thermodynamic parameters of adiabatic process of forcibly conservation of gas hydrate blocks with layer of ice (cementation with the ice and freezing of surface with the layer ice) theoretically are determined and experimentally verified. Physical and mathematical models of both processes of forcibly conservation are proposed.*

---

#### ВСТУП

У багатьох випадках існують проблеми накопичення, транспортування та зберігання газів і газових сумішей. При цьому традиційні технології його транспортування трубопроводами чи у вигляді скрапленого або стисненого газу часто виявляються неефективними. На сьогодні транспортування газу здійснюється трубопроводами або LNG-танкерами. Однак значні об'єми газу можна транспортувати і тривалий час зберігати у складі газогідрату [1]. Дана технологія основана на здатності газу і води утворювати відносно стійкі структури – газові гідрати. Метастабільний стан газогідрату можна підтримувати за рахунок не лише ефекту самоконсервації [2], а і примусової консервації (шаром льоду, більш стабіль-

ним гідратом) [2]. Дослідженнями у даному напрямку займалися А.А. Khokhar, Л.Ф. Смірнов, J.S. Gudmundsson, M. Parlaktuma [1, 3, 4]. Однак термодинамічні параметри примусової консервації газогідрату шаром льоду вивчено недостатньо.

Уже в 1990-х роках компанії Японії, Норвегії, Англії та інші почали розробку промислових технологій виробництва, консервації, зберігання, транспортування та використання гідратів природного газу або NGH (natural gas hydrate) [2]. Найбільш привабливою є технологія транспортування газогідрату за нерівноважних умов (атмосферний тиск та температура не нижче 258 К). В її основі лежить виробництво газогідратних структур, які за цих умов будуть максимально стійкими до дисоціації.

На сьогодні як основна форма транспор-

тування розглядається сухий гранульований газогідрат. Але він має низку недоліків: змерзання гранул (прояв режеляції та когезії) у монолітну й міцну структуру під час розвантаження; часткова дисоціація у процесі видалення змерзлої газогідратної маси із судна [5]; заповнення об'єму транспортних засобів і гідратосховищ складає лише 78% і не залежить від розміру гранул [6]; температура зберігання гранульованого гідрату метану за атмосферного тиску нижче 258 К.

Вигідним варіантом для транспортування газогідрату вважаються монолітні блоки великого розміру [2]. Проте їх виробництво пов'язане із технологічними труднощами процесів накопичення гідрату і теплообміну. Технологію виробництва таких блоків запропоновано у патенті [7]. Цей метод передбачає формування газогідратної маси, попередньо охолодженої до температури 250 – 255 К, у блоки шляхом поступового стискування (із урахуванням прояву деформації повзучості [8]). При формуванні поверхні таких блоків може мати мікротріщини і дефекти.

Для запобігання втрат газу і підвищення стабільності газогідратних блоків їх доцільно примусово консервувати шаром льоду. У роботі [3] запропоновано метод виробництва газогідрату у формі гранул, вкритих льодяною кіркою. Але, враховуючи значну загальну площу поверхні гранул, його застосування призведе до значного зростання у складі гідрату баластної води (льоду).

У зв'язку з цим актуальним є питання встановлення термодинамічних і технологічних параметрів фазових переходів у процесі примусової консервації газогідрату шаром льоду.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередні експерименти показали, що примусову консервацію охолоджених блоків необхідно здійснювати шляхом дворазового нанесення води температурою близько 273 К. Метою першого нанесення є заупо-

рювання більшості пор й ущільнення поверхні зразка. Метою повторного – закриття решти пор і наморожування шару льоду на поверхні. Встановлено, що для надійної консервації зразків газогідрату достатньою є льодяна кірка товщиною 1 – 2 мм. Тому важливо визначити параметри запобігання дисоціації газогідрату при нанесенні води на поверхню блока та час її кристалізації.

Температура поверхневого шару зразка після нанесення води теоретично може наблизитися до 273 К. Однак процес примусової консервації зразка льодяною кіркою необхідно здійснювати при запобіганні її дисоціації. На рис. 1 кривою 2 обмежена область Р-Т параметрів утворення льодяної кірки поверхневого шару гідрату природного газу ( $CH_4$  – 92,8%;  $C_2H_6$  – 5,1%;  $C_3H_8$  – 2,1%) для запобігання дисоціації газогідрату. Відповідно до рис. 1 процес необхідно здійснювати при тискові, вищому за рівноважний гідратоутворення для температури кірки.

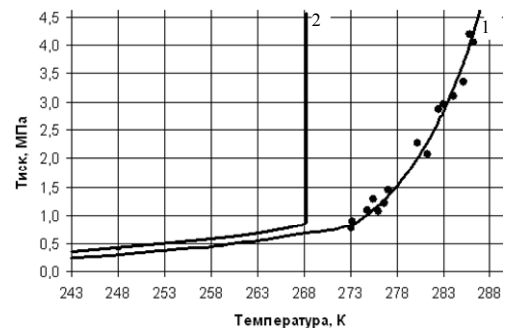


Рис. 1. Термобаричні умови примусової консервації газогідрату шаром льоду: 1 – рівноважна крива газогідрату складу  $CH_4$  – 92,8%,  $C_2H_6$  – 5,1%,  $C_3H_8$  – 2,1%; 2 – крива, що обмежує область Р-Т параметрів поверхні газогідрату для утворення льодяної кірки

Так, наприклад, для середнього складу природного газу необхідно підтримувати тиск не нижче 0,85 МПа. Однак процес кристалізації води за такої температури відбуватиметься занадто повільно. Тому

початкову температуру зразка газогідрату слід брати нижчою. Оптимальною, на нашу думку, є температура 258 К. При цьому дисоціація газогідрату, згідно з рівноважною кривою (рис. 1), буде попереджена вже при тискові 0,7 МПа. Отже, процес консервації можна здійснювати при тискові, вищому за рівноважний для гідрату даного складу для відповідної температури. Однак організація процесу під тиском значно ускладнить технологію.

Згідно з розрахунком технологічного процесу температура гідратного блока після формування і примусової консервації шаром льоду повинна знаходитися в межах 253 – 268 К. При нанесенні на його поверхню вода проникає в пори на деяку глибину. Насичений водою шар газогідрату матиме деякий запас енергії (холоду). Вода в порах кристалізується за умови, що цієї енергії вистачить на фазовий перехід. Тому запобігти значних втрат газу під час примусової консервації за атмосферного тиску можна шляхом зниження пористості блока в процесі його формування. Отже, для кристалізації нанесеної води важливо, щоб змочений шар мав достатній запас холоду і відповідну пористість. Таким чином, якісну консервацію газогідрату пропонується здійснювати при його пористості в межах 0,07 – 0,15 і початковій температурі в межах 248 – 259 К та  $P = 0,1$  МПа (рис. 2).

Розглянемо газогідратний блок циліндричної форми висотою  $h$  і діаметром  $d$ , охолоджений до температури нижче 273 К. Його поверхня рівномірно змочується водою температурою близько 273 К. Температура змоченого шару газогідрату  $T_0 < 273$  К.

Оскільки газогідратний блок має від'ємну температуру, то протягом часу  $\tau_{кр}$  відбувається кристалізація води. Тепло фазового переходу можна вважати внутрішнім джерелом енергії змоченого шару. За адіабатних умов тепло, що виділяється, відводиться у напрямку до центра зразка (більш холодного сухого газогідрату). Фізична модель процесу кристалізації води в

порах змоченого поверхнього шару зразка газогідрату (цементації) схематично подана на рис. 3.

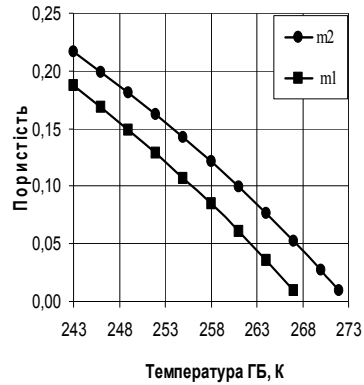


Рис. 2. Залежність пористості газогідрату від його початкової температури для примусової консервації шаром льоду:  $m1$  – за атмосферного тиску;  $m2$  – при тискові 0,8 – 0,9 МПа

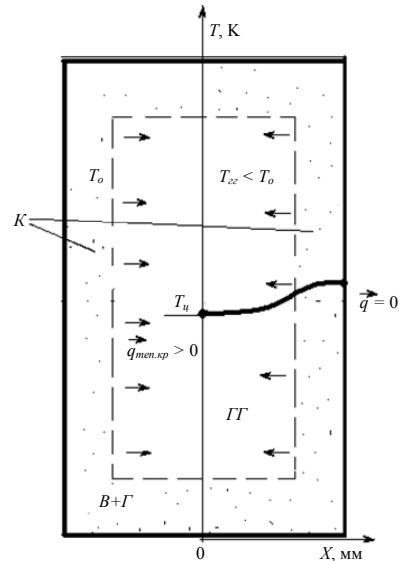


Рис. 3. Кристалізація води у порах змоченого шару (цементація поверхні газогідрату): ГГ – газогідрат; В+Г – вода і газогідрат;  $\vec{q}_{мен.кр} > 0$  – потік тепла кристалізації води;  $\vec{q} = 0$  – теплообмін із середовищем;  $T_0, T_{zz}$  – початкова температура змоченого і сухого газогідрату відповідно;  $T_c$  – температура в центрі зразка,  $K$  – утворена кірка

Процес цементації поверхні зразка можна описати крайовою одновимірною задачею нестационарної теплопровідності. Для одновимірного температурного поля тепло поширюється в напрямку осі  $OX$  (рис. 3). Термічні коефіцієнти приймаємо незалежними від координат і часу [9].

У зонах сухого і змоченого газогідрату виділимо елементарні об'єми  $dx dy dz$ . Різниця між тепловими потоками становить величину енергії, акумульованої газогідратом у даному об'ємі:

$$q_x dy dz - q_{x+dx} dy dz = c_{zz} \rho_{zz} \frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} dx dy dz. \quad (1)$$

Застосуємо розкладання функції  $q_{x+dx}$  у ряд Тейлора і візьмемо два перші члени ряду:

$$q_{x+dx} \approx q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx.$$

Тоді із рівності (1) маємо

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz = c_{zz} \rho_{zz} \frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} dx dy dz. \quad (2)$$

Виходячи з рівняння теплопровідності Фур'є  $q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$  і рівності (2),

$$c_{zz} \rho_{zz} \frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} = \lambda_{zz} \frac{\partial^2 T_{zz}}{\partial x^2} \text{ або}$$

$$\frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 T_{zz}}{\partial x^2}.$$

Зміна температури сухого газогідрату з часом у циліндричних координатах визначається рівнянням:

$$\frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} = a_{zz} \left( \frac{\partial^2 T_{zz}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_{zz}}{\partial x} \right),$$

$$\tau > 0, \quad 0 < x < R,$$

де  $T_{zz}$  – температура сухого газогідрату, К;

$a_{zz}$  – коефіцієнт температуропровідності сухого газогідрату, м<sup>2</sup>/с;

$R$  – радіус зразка, м.

Розглянемо особливості теплообміну змоченого газогідрату. Кількість тепла, що надходить до елементарного об'єму через праву грань площею  $dy dz$  за одиницю часу, складе  $q_x dy dz$ , а кількість тепла, що виходить з нього через протилежну грань –  $q_{x+dx} dy dz$ . Кристалізація води в порах газогідрату супроводжується виділенням тепла в елементарному об'ємі:

$$\frac{d\omega}{d\tau} dx dy dz = \rho_g L \frac{mdV_k}{V_k d\tau} dx dy dz.$$

Різниця між тепловими потоками змоченого газогідрату становитиме величину енергії, акумульованої ним у даному об'ємі:

$$q_x dy dz + \rho_g L \frac{mdV_k}{V_k d\tau} dx dy dz - q_{x+dx} dy dz = c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial \tau} dx dy dz.$$

Розклавши функції в ряд і враховуючи закон теплопровідності, отримаємо:

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz + \rho_g L \frac{mdV_k}{V_k d\tau} dx dy dz = c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial \tau} dx dy dz.$$

Рівняння, яке описує зміну температури змоченого шару газогідрату в процесі цементації, у циліндричних координатах має вигляд:

$$c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial \tau} = \lambda_k \left( \frac{\partial^2 T_k}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_k}{\partial x} \right) + \rho_g L \frac{dV_g}{V_k d\tau};$$

$$V_g = V_k m, \quad A \geq V_g \geq 0, \quad R < x < R+l, \quad \tau > 0,$$

де  $T_k$  – температура змоченого газогідрату, К;

$l$  – товщина шару змоченого газогідрату, м;

$V_g, V_k$  – об'єми нанесеної води та змо-

ченого шару відповідно, м<sup>3</sup>;

$c_k$  – питома теплоємність змоченого водою газогідрату, Дж/кг.К;

$\rho_k, \rho_l$  – густина змоченого шару і льоду відповідно, кг/м<sup>3</sup>;

$\lambda_k$  – теплопровідність змоченого шару, Вт/(м·К);

$L$  – питома теплота кристалізації води, Дж;

$m$  – пористість газогідрату;

$A$  – кількість нанесеної води на зразок, м<sup>3</sup>.

Початкові умови:

$$T_k(x,0) = T_0, \quad R < x < R+l,$$

$$T_{22}(x,0) = T_1, \quad 0 < x < R.$$

У центрі газогідратного блока задамо умову теплової симетрії, а процес теплообміну зразка із зовнішнім середовищем вважаємо адіабатним. На межі поділу сухого і змоченого газогідрату вважатимемо контакт ідеальним. Приймемо граничні умови четвертого роду. Вони матимуть наступний вигляд:

$$\tau > 0 - \lambda_{22} \frac{\partial T_{22}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0;$$

$$-\lambda_k \frac{\partial T_k}{\partial x} \Big|_{x=R} = -\lambda_{22} \frac{\partial T_{22}}{\partial x} \Big|_{x=R};$$

$$q_k \Big|_{x=R+l} = 0.$$

Розв'язок задачі шукали методом скінченних різниць (метод сіток).

Характер зміни температурного поля зразка газогідрату у процесі цементації його поверхневого шару показано на рис. 4 – 6, а саме: розподіл температур у блокові на момент закінчення кристалізації води в порах залежно від товщини утвореного шару для блоків із радіусом основи 0,08 і 0,6 м (рис. 4, 6); розподіл температур у зразкові з радіусом основи 0,08 м на момент закінчення кристалізації води в порах поверхневого шару товщиною 2 мм залежно від по-

чаткової температури газогідрату (рис. 5).

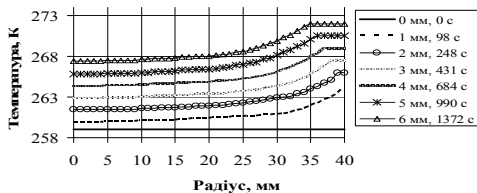


Рис. 4. Розподіл температур у зразкові діаметром 0,08 м після кристалізації води в порах поверхневого шару залежно від товщини кірки (кількості нанесеної води) та часу її кристалізації: початкова температура: зразка 259 К, води 273,1 К

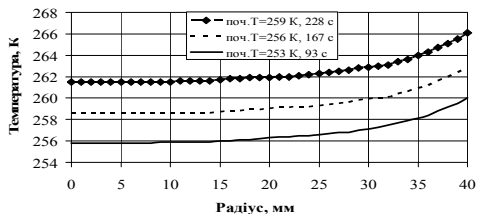


Рис. 5. Розподіл температур у зразкові діаметром 0,08 м після кристалізації води в порах поверхневого шару товщиною 2 мм залежно від початкової температури газогідрату (температура води 273,1 К)

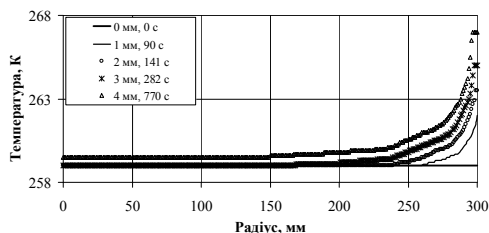


Рис. 6. Розподіл температур у зразкові діаметром 0,6 м після кристалізації води в порах поверхневого шару залежно від товщини кірки (кількості нанесеної води) та часу її кристалізації: початкова температура: зразка 259 К, води  $T = 273,1$  К

Отже, згідно з розрахунком у результаті фазового переходу води в порах змоченого шару його температура різко підвищується

(для зразка діаметром 0,08 м до 272 і 268 К відповідно при товщині шару 6 і 3 мм) (рис. 4, 5). Однак за атмосферного тиску перший варіант є неприйнятним, оскільки за цих умов газогідрат буде активно дисоціювати. У той же час при цементації шару товщиною до 3 мм його дисоціація буде мінімальною.

Час кристалізації води в порах поверхневого шару товщиною 2 мм при початковій температурі зразка в межах 253 – 259 К становить 93 – 228 с (рис. 5).

У патенті [7] пропонується блоки виготовляти діаметром не менше 0,6 м. Для таких зразків, виходячи із результатів, наведених на рис. 6 (крива 4), товщину шару цементації можна збільшити до 4 мм. При цьому температура поверхні не підніметься вище за 267 К.

Наморожування шару льоду на поверхні зразка здійснюється аналогічним способом. На поверхню наноситься вода, яка кристалізується лише за рахунок холоду, акумульованого у блокові. Визначальним параметром процесу є температура поверхні зразка. Межа «лід – вода» рухається від центра блока (рис. 7).

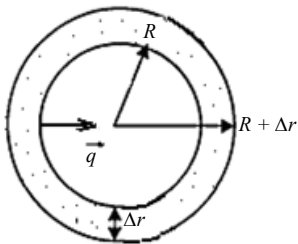


Рис. 7. Схема наморожування води на поверхні зразка газогідрату циліндричної форми

Рівняння теплового балансу заморожування шару льоду

$$\Delta Q = \pi R^2 h \rho_{22} c_{22} \Delta T = L \rho_6 \pi ((R + \Delta r)^2 \times (h + 2\Delta r) - R^2 h) = 2L \rho_6 \pi ((R + \Delta r)^3 - R^3).$$

Звідси радіус зразка після наморожу-

вання шару льоду (рис. 7)

$$R + \Delta r = R \cdot \sqrt[3]{\frac{\Delta T \rho_{22} c_{22}}{L \rho_6} + 1}.$$

Фізична модель процесу наморожування поверхневого шару льоду на блокові газогідрату схематично подана на рис. 8.

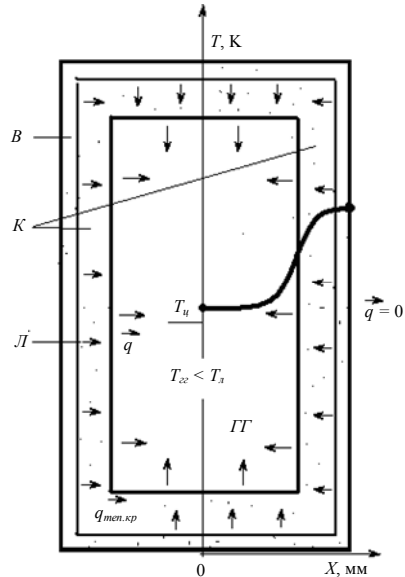


Рис. 8. Схема адиабатного процесу заморожування шару льоду на поверхні зразка: ГГ – газогідрат; В – вода; Л – шар льоду;  $\vec{q}_{мен.кр}$  – потік тепла кристалізації води;  $\vec{q} = 0$  – теплообмін із середовищем;  $T_{22}$  – початкова температура блока;  $T_n$  – температура утвореного льоду;  $T_u$  – температура в центрі зразка; К – утворена кірка

Процес наморожування описали крайово-одновимірною задачею нестационарної теплопровідності. У зонах сухого газогідрату, води і намороженого льоду виділили деякі елементарні об'єми  $dx dy dz$ . Різниця між тепловими потоками, які переносяться через кожен об'єм, становить величину енергії, акумульованої вказаними частинами зразка. Тоді кількість енергії, що надходить до сухого газогідрату у циліндричних координатах, складе

$$\frac{\partial T_{zz}}{\partial \tau} = a_{zz} \left( \frac{\partial^2 T_{zz}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_{zz}}{\partial x} \right),$$

$$\tau > 0, \quad 0 < x < R.$$

Згідно з балансом теплових потоків диференціальні рівняння для опису зміни температури для двох зони намороженого льоду і зони води:

$$\frac{\partial T_{л}}{\partial \tau} = a_{л} \left( \frac{\partial^2 T_{л}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_{л}}{\partial x} \right), \quad \tau > 0,$$

$$R < x < R + \xi(\tau).$$

де  $a_{л}$  – температуропровідність льоду,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$$\frac{\partial T_{в}}{\partial \tau} = a_{в} \left( \frac{\partial^2 T_{в}}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial T_{в}}{\partial x} \right), \quad \tau > 0,$$

$$R + \xi(\tau) < x < R + \Delta r,$$

де  $a_{в}$  – температуропровідність води,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Функція  $T(x, \tau)$  описує зміну температури у зразкові. Тоді початкові умови

$$T_{zz}(x, 0) = T_0 \quad \text{для } 0 < x < R; \quad T_{в}(x, 0) = T_{кр}$$

$$\text{для } R < x < R + \Delta r.$$

У центрі зразка задаємо умову теплової симетрії, а процес теплообміну газогідратного блока із зовнішнім середовищем вважаємо адіабатним:

$$\tau > 0 - \lambda_{zz} \frac{\partial T_{zz}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0;$$

$$T(x, \tau) \Big|_{x=R+\Delta r} = T_{в}.$$

На межі «газогідрат – лід», вважаючи контакт ідеальним, приймаємо граничні умови четвертого роду:

$$\tau > 0; \quad \lambda_{к} \frac{\partial T_{к}}{\partial x} \Big|_{x=R} = -\lambda_{zz} \frac{\partial T_{zz}}{\partial x} \Big|_{x=R}.$$

На межі «вода – лід» відбувається теплообмін, що супроводжується фазовим переходом і описується наступним рівнянням:

$$\tau > 0; \quad \lambda_{л} \frac{\partial T_{л}(\xi(\tau), \tau)}{\partial x} = \rho_{в} L \frac{d\xi(\tau)}{d\tau}.$$

Результати наближеного розв'язку методом скінченних різниць для циліндричних зразків газогідрату діаметром 0,08 і 0,6 м наведено на рис. 9 і 10 відповідно.

Отже, час наморожування шару льоду на поверхні газогідратних блоків (рис. 9, 10) триває значно довше за процес цементації (рис. 4 – 6): 138 – 1090 с і 90 – 770 с відповідно. Для запобігання дисоціації товщина намороженого шару льоду не повинна перевищувати 3 мм.

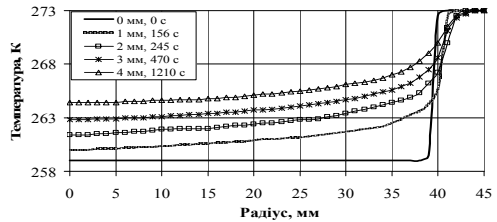


Рис. 9. Розподіл температур у зразкові діаметром 0,08 м після наморожування шару льоду залежно від його товщини (початкова температура: зразка  $T = 259 \text{ K}$ , води  $T = 273,1 \text{ K}$ )

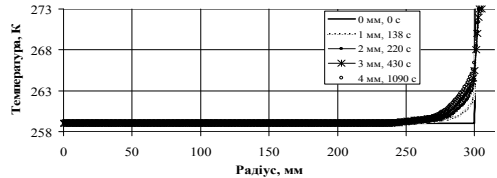


Рис. 10. Розподіл температур у зразкові діаметром 0,6 м після наморожування на поверхні шару льоду залежно від його товщини (початкова температура: зразка  $T = 259 \text{ K}$ , води  $T = 273,1 \text{ K}$ )

Для встановлення адекватності математичних моделей запропонованих процесів було виконано серію експериментальних досліджень. Досліджувалися сформовані та попередньо охолоджені зразки газогід-

рату циліндричної форми із діаметром 0,08 м і висотою 0,11 м. Зразки після формування мали середню пористість 0,06, заповнення гідратної решітки – 83 мм

Оцінювали вплив початкової температури зразків на час кристалізації води і товщину утвореного захисного шару (початкова температура 259 К). Для встановлення залежності часу кристалізації льодяної кірки від її витрати на зразки наносили по 15, 30 і 45 см<sup>3</sup> води протягом 6 с, а від початкової температури – по 15 см<sup>3</sup> (глибина проникнення води, згідно з розрахунками, складала 2 мм). Коли в кірці ріст температури припинявся, кристалізацію вважали завершеною.

Встановлено, що в адіабатичних умовах вода після першого нанесення повністю кристалізувалася в порах, значна дисоціація відсутня, однак частина пор залишається відкритою. Після повторного нанесення води (15 см<sup>3</sup>) дефекти поверхні ліквідуються й утворюється суцільна льодяна кірка необхідної товщини.

Отримані експериментальні дані примусової консервації газогідрату (цементації та заморожування льодяної кірки на зразкові) досить добре узгоджуються з розрахунковими. На рис. 11 – 13 наведено порівняння експериментальних даних та результатів моделювання даних процесів. При цьому коефіцієнти кореляції склали 0,99, 0,97 і 0,98, а коефіцієнти варіації – 0,034; 0,1 і 0,09 відповідно. Це свідчить про прямий тісний зв'язок досліджуваних даних.

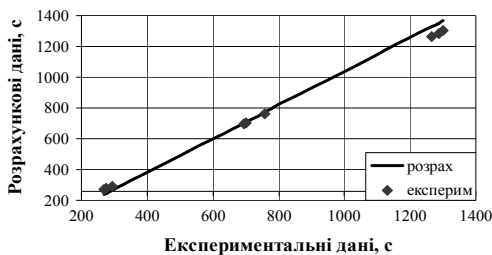


Рис. 11. Порівняння розрахункових і експериментальних даних часу кристалізації води у порах поверхнього шару зразка газогідрату залежно від його товщини

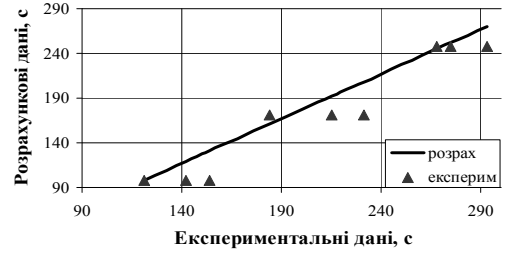


Рис. 12. Порівняння розрахункових і експериментальних даних часу цементації льодяної кірки для різної початкової температури газогідратного блока

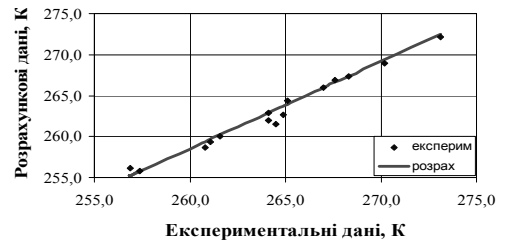


Рис. 13. Порівняння розрахункових і експериментальних даних температури у кірці та центрі зразка газогідрату

Порівняння результатів моделювання й експериментальних даних процесу заморожування шару льоду на поверхні зразка наведено на рис. 14, 15. При цьому коефіцієнти кореляції склали 0,99 і 0,96, а коефіцієнти варіації – 0,045 і 0,08 відповідно. Отже, аналіз показав задовільну збіжність результатів.

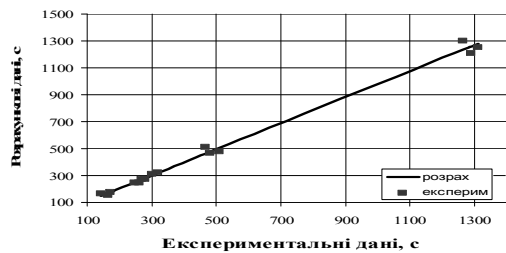


Рис. 14. Порівняння розрахункових і експериментальних даних часу заморожування льодяної кірки



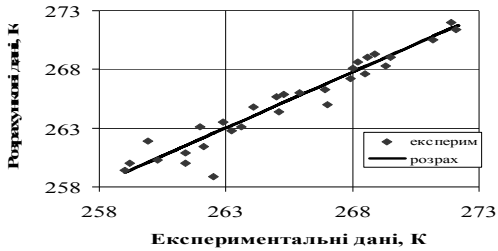


Рис. 15. Порівняння розрахункових і експериментальних даних температури у кірці та центрі газогідратного блока

## ВИСНОВКИ

1. Для підвищення стабільності й механічної міцності запропоновано здійснювати примусову консервацію охолоджених ( $T < 273$  К) газогідратних блоків льодяною кіркою шляхом дворазового нанесення води температурою, близькою до 273 К.

2. Газогідратні блоки запропоновано розглядати як пристрої для концентрованого зберігання газів із внутрішнім джерелом енергії.

3. Для підвищення стабільності та механічної міцності запропоновано здійснювати примусову консервацію сформованих і попередньо охолоджених ( $T < 273$  К). га-

зогідратних блоків льодяною кіркою шляхом дворазового нанесення води із температурою близькою до 273 К, яка потім кристалізується. При першому нанесенні відбувається цементация поверхневого шару – основна частина пор закупорюється льодом і на глибину проникнення води утворюється льодогазогідратний шар. При повторному – завершується закриття пор, на поверхні формується льодяна кірка.

4. Встановлено параметр для якісної консервації газогідрату: початкова температура газогідрату 248 – 259 К, пористість – 0,07 – 0,15.

5. Якість примусової консервації газогідрату визначається часом кристалізації нанесеної води, початковою температурою газогідрату, температурою поверхні зразка після кристалізації води, товщиною, рівномірністю й однорідністю утвореної кірки.

6. Запропоновано математичні моделі адіабатної примусової консервації газогідратного блока: цементация поверхневого шару заморожуванням води в порах та наморожування шару льоду на його поверхні. Кореляційний аналіз підтвердив адекватність пропонованих моделей. Вони можуть застосовуватися у промисловому виробництві газогідратних блоків.



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gudmundsson J. Storing natural gas as frozen hydrate / J. Gudmundsson, M Parlaktuna, A. Khokhar // SPE Production and Facilities. – 1994. – February. – P. 69 – 73.
2. Якушев В.С. Современное состояние газогидратных технологий: обз. инф. / В.С. Якушев, Ю.А. Герасимов, В.Г. Квон, В.А. Истомин. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.
3. Gudmundsson J.S. Gas-in-ice: Concept evaluation / J.S. Gudmundsson, M. Parlaktuna // Technical report, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology. – Trondheim, 1991.
4. Self-preservation effect and dissociation rates of  $CH_4$  hydrate / S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida [etc.] // J. Crystal Growth. – 2002. – V. 237 – 239. – P. 379 – 382.
5. Dawe R.A. Hydrate Technology for Transporting Natural Gas / R.A. Dawe, M.S. Thomas, M. Kromah // Engineering Journal of the University of Qatar. – 2003. – Vol. 16. – P. 11 – 18.
6. Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets / H. Kanda // 23rd World Gas Conference. – Amsterdam, 2006.
7. Пат. 101882 Україна. Спосіб виробництва гідратів попутного нафтового газу з метою їх транспортування і зберігання / Педченко Л.О., Педченко М.М. – № а 201111344; заяв. 26.09.11; опубл. 13. 05.13; Бюл. № 9.

8. Білецький В.С. Технологія формування газогідратних блоків з метою транспортування та зберігання вуглеводневих газів / В.С. Білецький, Л.О. Педченко, М.М. Педченко // Вісті Донецького національного університету. – Донецьк, 2012. – Вип. № 1(30), 2(31). – С. 363 – 372.

9. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисления / Н.С. Пискунов. – М. Интеграл-пресс, 2002. – Т. II. – 410 с.

## ПРО АВТОРІВ

Педченко Лариса Олексіївна – старший викладач кафедри видобування нафти і газу та геотехніки Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка.

Педченко Михайло Михайлович – к.т.н., старший викладач кафедри видобування нафти і газу та геотехніки Полтавського національного технічного університету ім. Ю. Кондратюка.