

# مطالعه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در محیط

## متخلخل سیلیسی

مصطفی مرادی نژاد<sup>۱</sup>، علی نخعی<sup>۲\*</sup>، قدرت اله هاشمی مطلق<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی نفت، پردیس بین‌المللی کیش، دانشگاه تهران

۲- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدهگان فنی، دانشگاه تهران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدهگان فنی، دانشگاه تهران

[anakhaee@ut.ac.ir](mailto:anakhaee@ut.ac.ir)

### چکیده

تحقق تولید متان از سیستم حاوی هیدرات‌گازی با شرایط ایمن و اقتصادی مستلزم شناخت و درک اساسی از رفتار فیزیکی درگیر در فرآیند دینامیک تشکیل و تفکیک هیدرات متان در محیط‌های رسوبی است. در این مطالعه با طراحی یک دستگاه آزمایشگاهی، سنتیک تشکیل هیدرات متان در بستر محیط متخلخل سیلیسی با رویکرد آب اضافی در میادین دریایی شبیه سازی شد. همچنین با استفاده از محاسبات موازنه حجمی، مقدار کسر تبدیل متان طی مراحل مختلف تشکیل هیدرات و نیز مقدار اشباع فازها در رسوبات حاوی هیدرات بدست آمده است. بررسی نتایج نمودارهای تکامل دما و فشار در طول فرایند تشکیل هیدرات متان نشان داد شرایط تشکیل هیدرات برای نمونه‌های آزمایشگاهی با شرایط ترمودینامیکی حاکم مطابقت زیادی دارد. متناسب با دانه بندی ماسه‌های سیلیسی انتخابی، مقدار متوسط اشباع فاز هیدرات ۳۲.۵٪، اشباع فاز آب ۶۳.۹٪ و اشباع فاز گاز ۳.۶٪ برای نمونه‌های آزمایشگاهی محقق گردید. همچنین میانگین کسر تبدیل متان به هیدرات برای نمونه‌های آزمایش مقدار ۸۸.۲٪ بدست آمده است. اختلاف در پاسخهای حرارتی سیستم در برخی موقعیتهای قرارگیری ترموکوپل‌ها به توزیع و تشکیل غیر یکنواخت هیدرات متان در محیط متخلخل منتسب گردید. همچنین بررسی ما نشان داد مقدار دسترسی فازهای گاز و آب و نوع توزیع فاز هیدرات در محیط رسوبی از عوامل مهم کنترل کننده کسر تبدیل متان در نمونه‌های آزمایشی می‌باشد. در نهایت شبیه سازی شرایط دما و فشار هیدرات‌گازی تشکیل شده در این مطالعه مطابقت زیادی با مخازن هیدرات‌گازی در میادین دریایی داشته است.

**واژه‌های کلیدی:** هیدرات متان، محیط متخلخل سیلیسی، سنتیک تشکیل هیدرات، کسر تبدیل متان، اشباع فاز

### ۱- مقدمه

تقاضای جهانی برای گاز طبیعی در سالهای اخیر با رشد قابل توجهی روبرو شده است که از مهمترین دلایل آن می‌توان به مقابله با چالشهای گرم شدن کره زمین و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ایی و متعاقباً کاهش مصرف برخی سوختهای فسیلی سنتی مانند ذغال سنگ، مزایای زیست محیطی گاز طبیعی نسبت به سایر سوختها، قیمت کمتر گاز نسبت به نفت خام و

کاهش تمایل به انرژی هسته‌ای اشاره کرد.[1]. بر این اساس مصرف جهانی گاز طبیعی از ۳.۱۶ تریلیون متر مکعب در سال ۲۰۱۰ به ۳.۸۵ تریلیون متر مکعب در سال ۲۰۱۹ افزایش یافته است.[2]. در مقابل، ذخایر اثبات شده گاز طبیعی در سال ۲۰۱۹ در مقدار ۱۹۶.۹ تریلیون متر مکعب ثابت بوده که یکی از دلایل آن کاهش فعالیت‌های اکتشافی در سراسر جهان می‌باشد[3]. با افزوده شدن هیدرات‌های گاز طبیعی به ترکیب انرژی جهان می‌توان وضعیت تامین گاز را بهبود داد. هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد و کریستالی هستند که از مولکول‌های آب به عنوان میزبان و مولکول‌های گاز به عنوان مهمان تشکیل شده است[4]. مولکول‌های آب بوسیله پیوند هیدروژنی ساختارهای کریستالی ناپایداری را با چندین حفره تشکیل داده که مولکول‌های گاز می‌توانند این حفره‌ها را اشغال کنند و زمانی که تعداد حفره‌های اشغال شده به میزان حداقل رسید ساختار کریستالی استحکام یافته بطوری که تحت شرایط خاص دما و فشار، هیدرات‌های گازی جامد - یخ مانند - شکل می‌گیرند [5-6]. انواع گازهای مهمان شامل هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی کم (به عنوان مثال  $CH_4$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_3H_8$ ) و همچنین سایر گازها مانند  $CO_2$ ،  $N_2$  و  $H_2S$  هستند[5]. بسته به ویژگی‌های مولکول‌های گازی، سه ساختار اولیه هیدرات شامل ساختار I (sI)، ساختار II (sII) و ساختار H (sH) شناسایی شده‌اند[4]. اگر گاز مهمان، متان خالص باشد در نتیجه بلورهای هیدرات متان ساختار sI را با دو قفس کوچک  $5^{12}$  و شش قفس بزرگ  $5^{12}6^2$  تشکیل داده است[4]. گاز متان فراوان‌ترین گونه گاز هیدرات طبیعی است[4,7]. مقدار متان ذخیره شده در منابع جهانی هیدرات طبیعی، ۳۰۰۰ تریلیون متر مکعب تخمین زده می‌شود که بیش از دو برابر کل ذخایر جهانی نفت و گاز می‌باشد [8]. هیدرات گازی از ظرفیت ذخیره انرژی بالایی نیز برخوردار است بطوری که از تجزیه ۱ متر مکعب هیدرات متان، ۱۶۴ متر مکعب گاز متان در شرایط استاندارد آزاد خواهد شد[4]. بنابراین مخازن هیدرات گازی به عنوان یکی از مهمترین منابع انرژی نامتعارف می‌توانند برای مصارف آینده در نظر گرفته شود. در طبیعت مقدار زیادی گاز بصورت هیدرات‌های گازی در مناطق منجمد و حاشیه قاره‌ای در دسترس می‌باشند[9]. ذخایر هیدرات بر اساس لایه‌های موجود اطراف می‌توانند به چندین دسته تقسیم بندی گردند-[10-12]. دسته اول؛ لایه حاوی هیدرات و یک منطقه دو فاز از آب و گاز است که این نوع هیدرات در شیب شمال آلاسکا یافت می‌شود[13]. دسته دوم؛ لایه حاوی هیدرات و یک منطقه اشباع شده از آب در زیر آن که در منطقه نانکای ژاپن یافت شده است[14-15]. دسته سوم؛ لایه حاوی هیدرات بصورت ایزوله شده و بدون لایه زیرین است[10]. به عنوان یک منبع انرژی بالقوه، طی دهه گذشته مطالعات و فن‌آوری‌های تولید متان از هیدرات گازی توجه زیادی را به خود جلب کرده است اما ثابت شده بازیابی انرژی از این منبع انرژی بسیار چالش برانگیز است[16-25]. هدف نهایی این تحقیقات، تولید میزان بالای متان از سیستم حاوی هیدرات گازی با شرایط ایمن و اقتصادی است که این امر مستلزم درک اساسی از رفتار فیزیکی درگیر در فرآیند دینامیک تشکیل و تفکیک هیدرات متان در محیط‌های رسوبی است[26]. تحریک حرارتی، فشار زدایی، استفاده از مهارکننده‌ها و تبادل گازی چهار روش پیشنهادی برای بی‌ثبات سازی هیدرات گازی و تولید متان است[8]. این روشها بر اساس مفهوم تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم رسوبات حاوی هیدرات گازی از منطقه پایدار استوار است[27]. ارزیابی قابل اعتماد از امکان‌سنجی تولید گاز از هیدرات‌های طبیعی نیازمند اطلاعات واقعی میدانی و همچنین داده‌هایی آزمایشگاهی بررسی سینتیک تشکیل و تفکیک هیدرات گازی در محیط متخلخل است[28]. به دلیل هزینه بالای نمونه‌گیری مستقیم از مخازن هیدرات گازی و آشفتگی اجتناب ناپذیری ساختار آنها که به طور طبیعی رخ می‌دهد و نیز بروز پدیده‌های غیر منتظره مانند تولید ناگهانی شن و ماسه و چالش‌های تولید آب در طول دوره آزمایشات[29,30]، از نتایج داده‌های میدانی بیشتر برای مطابقت با شبیه‌سازهای مخزن به منظور بهبود قابلیت اطمینان شبیه‌سازها در مدل سازی تفکیک هیدرات استفاده شده است[31]. همچنین فقدان دانش در مورد پارامترهای مهمی که خواص و رفتار واقعی هیدرات را تعریف می‌کنند همراه با تعداد محدود آزمایشات میدانی و چالش‌های قابل توجهی که در

این اکتشافات میدانی با آن مواجه می‌شوند مطالعه رسوبات حاوی هیدرات طبیعی تحت شرایط کنترل شده آزمایشگاهی را ضروری می‌سازد [32]. اسپانگنبرگ اهمیت داده‌های آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی در رسوبات متخلخل را برجسته کرد [33]. کنفسی و همکاران تشکیل هیدرات متان در حضور ماسه سیلیسی را مورد مطالعه قرار دادند. آنها از یک دستگاه اشعه ایکس برای بررسی تغییرات فشار، دما و چگالی موضعی حین تشکیل هیدرات متان استفاده نمودند. آنها مشاهده کردند سرعت تشکیل هیدرات متان همیشه با نیروی محرکه در محیط متخلخل متناسب نمی‌باشد [28]. همچنین آنها گزارش دادند مورفولوژی کریستالهای هیدرات متان تشکیل شده به بزرگی انتقال جرم مولکولهای متان در آب بستگی دارد. لیو و همکاران گزارش دادند که هیدرات متان تشکیل شده در ماسه سیلیسی ویژگیهای مشابهی از نظر اشغال قفس و تعداد هیدراتاسیون به نسبت اندازه هیدرات داشته و تحت تاثیر اندازه ذرات نمی‌باشد [34]. اخیراً ژو و همکاران داده‌های تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل با اندازه ذرات ۱۰۰-۵۰۰ میکرومتر در شرایط دمای ۲۷۵.۳ کلوین و فشار ۴.۱ مگاپاسکال را ارائه کردند. آنها گزارش کردند ۱۱ درصد فضای منفذی را هیدرات تشکیل داده است. [35]. لینگا و همکاران طی یک سلسله آزمایشات مستمر، هیدرات متان را در رسوبات سیلیسی (۰.۵-۰.۱ میلیمتر) در راکتور با اندازه مختلف تشکیل دادند. آنها چارچوبی برای تعیین کسری از متان تبدیل شده به هیدراتها در مرحله تشکیل هیدرات متان با در نظر گرفتن تأثیر تغییرات چگالی، حلالیت و فشار درجا و شرایط دمایی معرفی کردند [36]. آنها گزارش دادند توزیع اشباع بدست آمده فازها در رسوبات سیلیسی شامل؛ ۵۵٪ آب، ۴۰٪ هیدرات و ۵٪ اشباع فاز گازی مشابه رسوبات هیدرات دریایی می‌باشد [37]. متداولترین روش تشکیل هیدرات متان در محیط آزمایشگاهی رویکرد "گاز اضافی" است که در آن ابتدا آب برای اشباع محیط متخلخل وارد شده و به دنبال آن به منظور تحت فشار قرار دادن سلول، گاز به سیستم تزریق می‌گردد سپس دمای محیط را برای تشکیل هیدرات کاهش می‌دهند [38-43]. اخیراً رافین تأثیر نرخ تزریق متان در سینتیک تشکیل هیدرات متان در ماسه سیلیسی را مورد مطالعه قرار داده است. آنها گزارش دادند که نرخ تزریق بالا ممکن است باعث به دام افتادن حبابهای گاز در داخل فاز هیدرات گردد [44]. همچنین گزارش شده است که در شرایط گاز اضافی، تشکیل هیدرات در یک اشباع اولیه آب کمتر و نیز در مقیاس کوچکتر، سریعتر رخ می‌دهد [45]. در یک تحقیق دیگر مورفولوژی تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل ارائه شده است. مشخص گردیده در روش تولید هیدرات متان با رویکرد گاز اضافی، هیدرات حاصل رفتار سیمانی با محیط متخلخل به نمایش گذاشته است بطوری که هیدرات متان مطلوبی در سطح تماس ذرات آب دوست شکل گرفته است [46]. روش دیگر تشکیل هیدرات متان که در سالهای اخیر در مقیاس آزمایشگاهی معرفی شده رویکرد "آب اضافی" است [47-49]. انگیزه روش آب اضافی، شبیه سازی شرایط تشکیل هیدرات متان در طبیعت و رسوبات اشباع شده از آب می‌باشد [51-53]. تحت یک رویکرد آب اضافی، مقدار ثابت گاز ابتدا به محیط متخلخل معرفی شده و پس از آن تزریق آب زیاد به درون سیستم در دستور کار قرار می‌گیرد [46]. برخلاف رویکرد "گاز اضافی"، هیدراتهای شکل گرفته با رویکرد آب اضافی محدود به ناحیه تماس بین دانه‌ای نبودند [46,47]. اگرچه فرض بر این بود که هیدراتهای حاصل از متان محلول بیشتر شبیه سناریوی طبیعت هستند، اما چنین رویکردی نیاز به زمان تشکیل طولانی و تجهیزات پیشرفته دارد [54-56]. لی و همکاران اعتبار یک مدل جدید جنبشی برای تشکیل هیدرات بر اساس این فرض که هیدراتها از پراکنده شدن حباب های گازی در مایع حاوی محیط متخلخل با رویکرد آب اضافی شکل گرفته‌اند را تایید نمودند [45]. تنها چند مقاله در نشریات، نتایج آزمایشگاهی سنتیک تشکیل هیدرات در محیط متخلخل را ارائه می‌دهد.

در این مطالعه، ما با استفاده از یک دستگاه آزمایشگاهی طراحی شده، شرایط تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل سیلیسی را بررسی می‌نماییم. به منظور کاهش اثرات تشکیل هیدراتهای سیمانی از رویکرد آب اضافی بهره گرفته خواهد

شد. همچنین برای تعیین مقدار اشباع فازها و کسر تبدیل مولی گاز متان از روش محاسبات موازنه حجمی استفاده می‌شود. به منظور ارزیابی امکان سنجی تشکیل هیدرات متان و شبیه سازی بستر دریای خزر از شرایط دما و فشار این مناطق برای تشکیل هیدرات متان استفاده می‌شود.

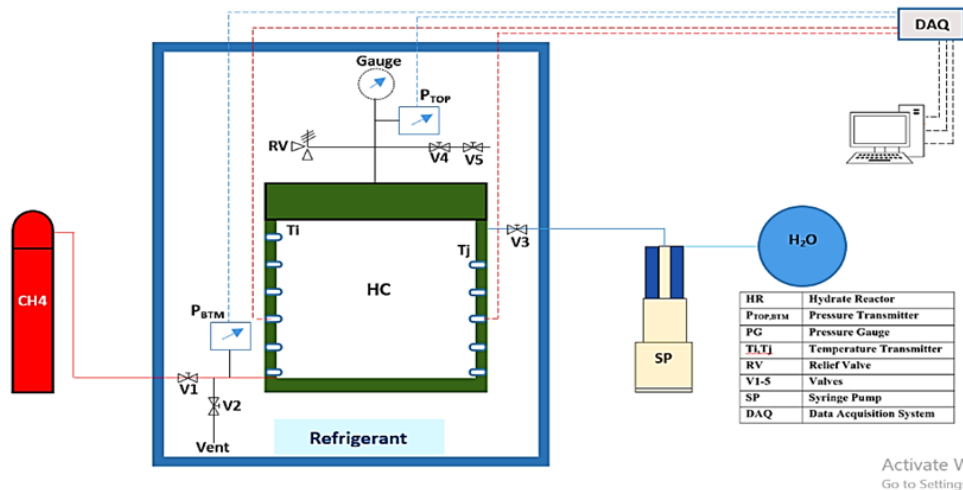
## ۲- روش کار

### ۲-۱ مواد آزمایشگاهی

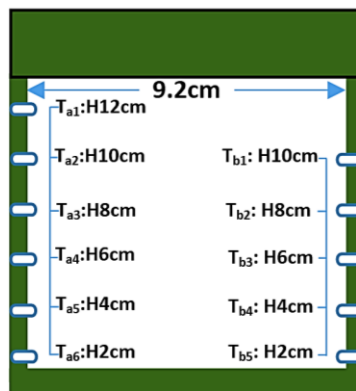
در این مطالعه برای تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل از ماسه‌های سلیسی با اندازه دانه بندی ۱ تا ۲ میلی‌متر استفاده شده است. به منظور به حداقل رساندن اثرات ناخالصی در نتایج آزمایشات، ماسه‌های سلیسی با اسید کلریدریک ۲۸ درصد شستشو داده شده و به بالاترین خلوص رسیده است. گاز مورد استفاده در این تحقیق متان با خلوص ۹۹.۹٪ است که از طریق یک شرکت آلمانی تامین شده است. همچنین در این مطالعه به منظور به کاهش فعل و انفعالات ژئوشیمیایی ناشی از نمک‌های معدنی از آب دیوژنیزه شده برای تشکیل هیدرات استفاده شده است.

### ۲-۲ دستگاه آزمایش

شکل ۱ نقشه دستگاه آزمایش بکار رفته برای تشکیل هیدرات متان را نشان می‌دهد. این ستاپ آزمایش هیدرات که در آزمایشگاه حفاری و مطالعات چاه محور دانشگاه تهران قرار دارد شامل یک راکتور ثابت ۹۹۰ میلی لیتری است که از استیل ضد زنگ ۳۱۶ ساخته شده است [50]. برای اندازه گیری دما در مکانهای مختلف حین تشکیل هیدرات متان تعداد ۱۱ ترموکوپل ثابت نوع RTD با عدم قطعیت ۰/۱ کلون روی بدنه این راکتور جانمایی شده است. در شکل ۲ شماتیک موقعیت قرارگیری ترموکوپل‌ها درون راکتور نشان داده شده است. برای اندازه گیری فشار و با توجه به احتمال انسداد خطوط حین تشکیل هیدرات متان از دو فرستنده فشار Rosemount SMART (مدل ۳۰۵۱S) در قسمت بالا و پایین راکتور ثابت با عدم قطعیت ۱۵ کیلو پاسکال استفاده شده است. همچنین از یک فشارسنج دستی در بالای راکتور برای صحت سنجی داده‌های فشاری استفاده شد. سیستم سرمایشی دستگاه آزمایش شامل یک یخچال با قابلیت تنظیم و اعمال دمای استاندارد می‌باشد که برای ایجاد شرایط دمایی یکنواخت در نواحی مرزی حین تشکیل هیدرات متان، راکتور ثابت در آن قرار داده شده است. برای تزریق آب به درون راکتور ثابت از یک پمپ سرنگی (Teledyne ISCO 500D) استفاده شده است. همچنین از یک پمپ خلاء (Vacuubrand MZ 2C NT) برای ایجاد خلاء در راکتور و خطوط مرتبط قبل از شروع آزمایشات و اطمینان از عدم آلودگی به گاز استفاده می‌شود. در تمامی مراحل تشکیل هیدرات متان، سیستم جمع آوری اطلاعات برای ثبت داده‌ها در بازه زمانی انتخابی استفاده شده است.



شکل ۱: شماتیک دستگاه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان

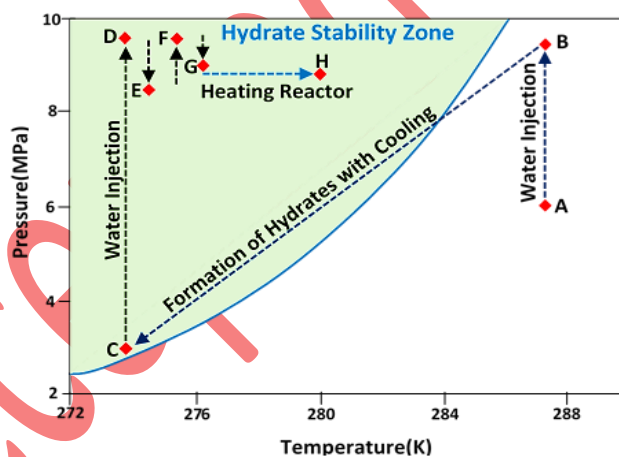


شکل ۲: شماتیک موقعیت ترموکوپل‌ها درون راکتور دستگاه آزمایشگاهی

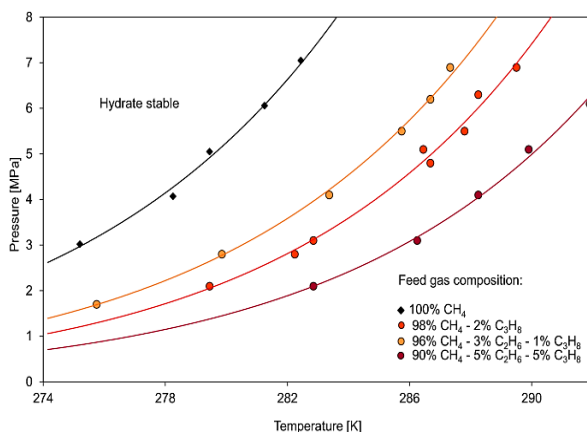
### ۳- تشکیل هیدرات متان

شکل ۳ روش آزمایشی تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی (تصاویر A → H) که در مطالعات اخیر از آن بهره گرفته شده است را نشان می‌دهد [36,46,47-49,57-60]. تشکیل هیدرات با شرایط دمایی و فشاری گره خورده است بطوری که شرایط مطلوب تشکیل هیدرات متان دمایی پایین و فشار بالا می‌باشد. شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای خلوص متفاوت گاز متان در شکل ۴ نمایش داده شده است [61]. در مرحله آماده سازی پس از تمیزسازی راکتور و بررسی وضعیت کلیه خطوط و اطمینان از باز بودن مسیرها، مقدار ۱۰۶۰ گرم ماسه سیلیسی کاملاً خشک با اندازه ۱ تا ۲ میلی‌متر درون آن ریخته و فشرده شد. با بستن درپوش راکتور، آزمایشات نشت بندی راکتور، خطوط مرتبط و شیرهای جانبی با حداکثر فشار کاری توسط گاز نیتروژن انجام شد. همچنین صحت عملکرد وسایل اندازه گیری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تخلیه هوای باقیمانده و پاکسازی کامل محیط، راکتور طی سه مرحله با گاز متان و در مرحله چهارم با بکارگیری از پمپ خلاء گازدایی شده است. مراحل آماده سازی راکتور پیش از شروع تمامی آزمایشات صورت گرفته است. پس از آماده سازی راکتور و با باز کردن شیر V1 گاز متان از طریق کیپسول ذخیره از قسمت پایین وارد راکتور شده و فشار راکتور تا مقدار تعیین شده افزایش یافت (نقطه A در شکل ۳). پس از تثبیت گاز در دمایی محیط، در مرحله بعد ضمن بستن شیر V1 و

باز کردن شیر V3، توسط پمپ سرنگی آب تا رسیدن به فشار نهایی از قسمت بالا به درون راکتور تزریق گردید و سپس شیر V3 بسته شد (نقطه B در شکل ۳). با روشن کردن سیستم سرمایشی، راکتور خنک و اجازه تشکیل هیدرات داده شد. همزمان با کاهش دما کاهش فشار محیط آغاز شد. تشکیل هیدرات متان با افت فشار شدید و افزایش دما قابل تشخیص می باشد. در انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات نوسانات فشاری راکتور بشدت کاهش یافت بطوری که فشار به کمترین مقدار رسید (نقطه C در شکل ۳). در این شرایط مرحله دوم تزریق آب با باز کردن مجدد شیر V3 و تزریق حجم بیشتر آب توسط پمپ سرنگی و تا رسیدن فشار راکتور به مقدار اولیه ادامه یافت و سپس شیر V3 بسته شد (نقطه D در شکل ۳). کاهش فشار راکتور ضمن ثابت بودن دما در این مرحله نشان دهنده ادامه تشکیل هیدرات متان است. در انتهای مرحله دوم تشکیل هیدرات متان مقدار فشار کاهش یافته ثبت گردید (نقطه E در شکل ۳). در مرحله سوم و به منظور دستیابی به بالاترین ظرفیت اشباع فازها مقدار بیشتر آب تا رسیدن به فشار اولیه به درون محیط تزریق گردید (نقطه F در شکل ۳) که در انتهای این مرحله فشار راکتور به بدلیل ادامه تشکیل هیدرات متان کاهش یافت (نقطه G در شکل ۳). در انتهای مراحل تشکیل هیدرات متان و به منظور شبیه سازی شرایط رسوبات دریایی، دمای راکتور تا مقدار مورد نظر این مطالعه افزایش داده شد (نقطه H در شکل ۳). این نگرش شکل گیری هیدرات متان طی سه مرحله تزریق آب برای نمونه های آزمایشگاهی (H1-H7) صورت گرفته است. در جدول ۱، شرایط آزمایش، خلاصه نتایج تجربی و محاسبه شده برای نمونه های آزمایشگاهی در طول فرایند تشکیل هیدرات متان برای این مطالعه ارائه شده است. به منظور تمرکز و عمق بخشیدن به تحلیل ها و متناسب با اهداف این مطالعه از نمونه های با اشباع سیالات مشابه با درصد اختلاف اندک استفاده شده است.



شکل ۳: شماتیک مراحل تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی



شکل ۴: شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات با خلوص مختلف گاز متان [61]

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های آزمایش تشکیل هیدرات متان

Exp. No.	Duration(h)	$n_{g,0}$ (mol)	$\sum_0^j V_{w,j}$ (ml)	% $X_{CH_4}$
MH1	۴۷.۴	۱.۵۲	۴۹۶.۳	۸۷.۴
MH2	۸۷.۰	۱.۵۲	۵۰۸.۴	۸۸.۹
MH3	۷۵.۸	۱.۵۲	۵۰۳.۵	۸۷.۰
MH4	۷۸	۱.۵۲	۵۰۵.۲	۸۸.۲
MH5	۶۶.۵	۱.۵۳	۵۰۹.۶	۸۸.۲
MH6	۴۳.۰	۱.۵۳	۵۰۲.۵	۸۸.۳
MH7	۱۴۳	۱.۵۳	۵۱۱.۲	۸۹.۱

#### ۴- روش محاسبات تشکیل هیدرات متان

برای برآورد اشباع فازهای مختلف و نیز تعیین کسری متان تبدیل شده به هیدرات در محیط ماسه‌ای روش موازنه حجم منافذ به نسبت روش جذب گاز نتایج دقیقتری ارائه می‌نماید [62]. مزیت ارائه شده توسط روش موازنه حجم منافذ، بررسی کامل تغییر حجم فاز گازی ناشی از تغییر چگالی حین واکنش هیدرات است. در این مطالعه برای تخمین اشباع فاز در فرآیند تشکیل هیدرات متان و با در نظر گرفتن حلالیت گاز متان در فاز آبی و همچنین با فرض ناچیز در نظر گرفتن مقدار آب موجود در فاز بخار، از روش تعادل حجم منافذ استفاده شده در مطالعات اخیر محققان بهره گرفته شد [63]. واکنش تشکیل هیدرات متان به صورت زیر بیان می‌شود:



طبق تعریف، عدد هیدراتاسیون ( $N_H$ ) به عنوان تعداد مولکول‌های آب مورد نیاز برای قفل یک مولکول گاز بیان می‌شود. در این مطالعه عدد هیدراتاسیون متوسط  $N_H = 6$  در نظر گرفته شده است. معادله کلی موازنه حجم منافذ به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$V_{pore} = V_R X \Phi = V_G + V_W + V_{MH} = n_G \rho_G + n_W \rho_W + n_{MH} \rho_{MH} \quad \text{معادله ۲:}$$

در این رابطه  $n_i$  تعداد مول و  $\rho_i$  حجم مولی فازهای گاز، آب و هیدرات می‌باشند که از روابط زیر بدست خواهند آمد [64].

$$n_G = n_{G,init} (1 - X_{CH_4}) \quad \text{معادله ۳:}$$

$$n_W = n_{W,init} (1 - N_H X_{CH_4}) \quad \text{معادله ۴:}$$

$$n_{MH} = n_{G,init} X_{CH_4} \quad \text{معادله ۵:}$$

که در آن  $X_{CH_4}$  کسری متان تبدیل شده به هیدرات را نشان می‌دهد. حجم مولی آب و هیدرات به دلیل وابستگی ضعیف آنها به فشار و دما به ترتیب برابر  $18.0$  و  $136.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  است [65]. حجم مولار متان با استفاده از معادله Peng-Robinson (PR) و معادله حالت (EOS) به دلیل عدم ایده‌آل بودن متان تحت فشار زیاد ( $3 \text{ MPa} < P < 9.6 \text{ MPa}$ ) محاسبه می‌گردد. تعداد مولهای متان محلول در آب که تابعی از فشار، دما و میزان آب آزاد است را می‌توان با استفاده از روابط حلالیت تهیه شده توسط انستیتوی ملی استاندارد و فناوری (NIST) محاسبه نمود. در ترکیب معادلات ۳ تا ۵،  $X_{CH_4}$  تنها ناشناخته است که می‌تواند با روش عددی با استفاده از معادله غیرخطی  $fzero$  در Matlab حل شود. بر این اساس، اشباع فاز را می‌توان بر اساس کسر حجمی هر فاز در فضای منافذ تخمین زد.

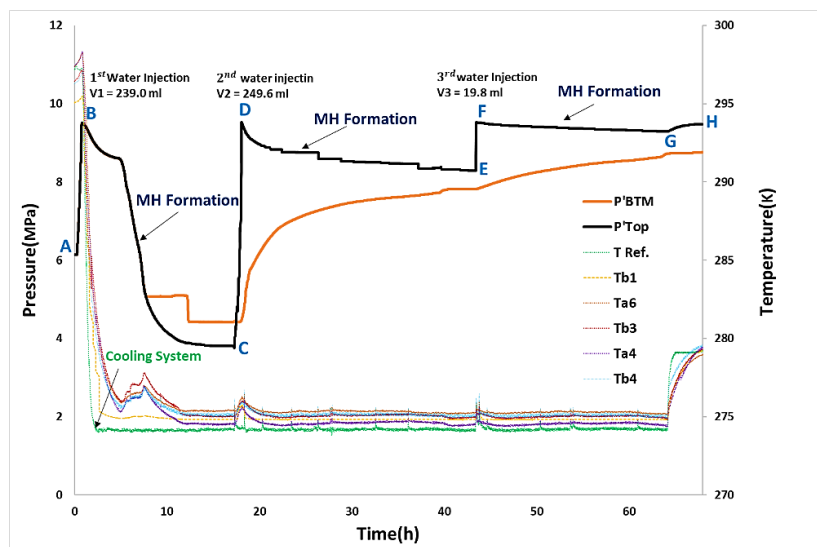
$$S_i = \frac{V_i}{V_{pore}} = \frac{n_i \rho_i}{V_{pore}} \quad \text{معادله ۶:}$$

## ۵- نتایج و بحث

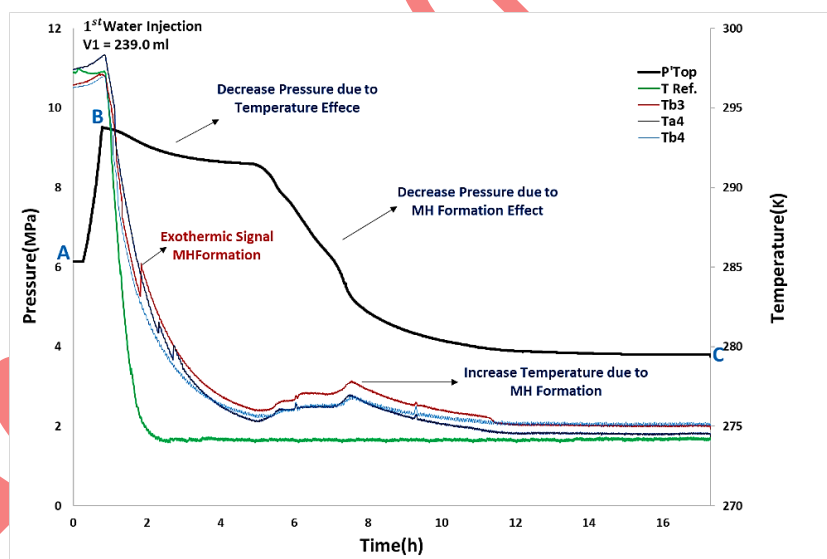
### ۱-۵ تکامل دما و فشار در طول فرایند تشکیل هیدرات متان

در شکل ۵ نمودار تکامل دما و فشار حین تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی برای نمونه MH2 ارائه شده است. پس از آماده سازی راکتور، تزریق گاز باعث افزایش فشار محیط به مقدار  $6.03 \text{ MPa}$  در دمای  $297 \text{ K}$  شد. این فشار معادل  $1.522$  مول گاز متان می‌باشد (نقطه A در شکل ۵). در مرحله بعد، مقدار  $239$  میلی لیتر آب دیوژنیزه با نرخ  $10$  میلی لیتر در دقیقه توسط پمپ سرنگی تا رسیدن فشار راکتور به  $9.5 \text{ MPa}$  تزریق گردید و اجازه داده شد سیستم در این شرایط و در خارج از ناحیه پایداری هیدرات متان تثبیت گردد (نقطه B در شکل ۵). افزایش دمای راکتور بدلیل فشرده سازی سیالات درون محیط متخلخل در این مرحله قابل مشاهده است. در ادامه، کاهش دمای محیط به  $274.2 \text{ K}$  در دستور کار قرار داده شد. همزمان با شروع کاهش دما و خنک سازی راکتور، فشار محیط متخلخل نیز کاهش یافت. برای تفسیر بهتر و بزرگنمایی بیشتر مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان، در شکل ۶، نمودارهای تکامل دما و فشار تا انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات متان ( $36.4$  ساعت اول) ارائه شده است. همچنین در این شکل به منظور بهره‌گیری از وضوح نمودارها و بررسی دقیقتر نوسانات دمایی، نمایش نمودار سنسورها دمایی جانمایی شده در موقعیتهای Tb3، Tb4 و Ta4 (مشاهده شکل ۲) به همراه نمودار سنسور اندازه‌گیری دمای یخچال (T Ref.) ارائه شده است. حین انجام آزمایش فشارسنج پایین راکتور در زمان  $t=7.7 \text{ h}$  و در مرحله کاهش فشار با مشکل انسداد مواجه شده و تنها فشارسنج بالایی تا انتهای فرایند تشکیل هیدرات متان اطلاعات آزمایش را به دقت ثبت نموده است (مشاهده شکل ۵). بدلیل احتمال تشکیل هیدرات متان درون خطوط و احتمال انسداد وسایل اندازه‌گیری، بکارگیری از تعداد دو فشارسنج دیجیتال در موقعیت‌های مختلف راکتور و یک فشارسنج شاهد در آزمایشات این تحقیق به درستی پیش بینی شده است. در مرحله کاهش دما، نمودار فشار با دو پیک کاهشی مواجه شده است. پیک اول کاهش فشار بیشتر ناشی از اثرات کاهش دمای سیستم است. بر اساس قانون گی لوساک مقدار کاهش فشار ناشی از کاهش دما از  $297 \text{ K}$  به  $274.2 \text{ K}$  مقدار  $0.73 \text{ MPa}$  بدست آمده است. این مقدار افت فشار تا رسیدن به زمان  $t=3 \text{ h}$  قابل مشاهده است (شکل ۶ - افت فشار ناشی از اثرات دمایی). در این زمان دمای بیرون راکتور مقدار  $274.2 \text{ K}$  (T Ref.) و دمای داخل راکتور در نقاط Tb3، Tb4 و Ta4 به ترتیب به مقدار  $277.8$ ،  $278.5$  و  $278.6$  درجه کلوین رسیده است. با توجه به دمای تعادل هیدرات متان ( $284 \text{ K}$ ) در فشار  $8.7 \text{ MPa}$  و قرار گرفتن در ناحیه پایداری هیدرات، بخشی از کاهش فشار این مرحله تحت تاثیر تشکیل هیدرات متان نیز می‌باشد. بخش دوم پیک کاهش فشار که سهم بسیار بیشتری در کاهش فشار اولیه سیستم دارد به تشکیل هیدرات متان منتسب می‌شود. اولین نشانه گرمزای واکنش تشکیل هیدرات متان در زمان  $t=1.79 \text{ h}$  برای نمودار دمایی Tb3 (مشاهده شکل ۶) مشاهده شد. در این زمان دما و فشار بلورساز به ترتیب  $283.4 \text{ K}$  و  $9.1 \text{ MPa}$  می‌باشد. با توجه به دمای تعادل هیدرات در فشار  $9.1 \text{ MPa}$  ( $285.5 \text{ K}$ ) در این زمان محیط متخلخل در منطقه پایداری هیدرات متان قرار گرفته است. با گذشت زمان و کاهش بیشتر دمای داخل راکتور افزایش بیشتر افت فشار قابل مشاهده است. در بازه زمانی  $t=5 - 11.5 \text{ h}$  و همزمان با کاهش شدید فشار، پیک‌های افزایشی دمای بلورساز در مکانهای مختلف قرارگیری ترموکوپل‌ها بدلیل گرمای واکنش تشکیل هیدرات متان قابل مشاهده می‌باشد (مشاهده شکل ۶). لازم بذکر است تفاوت تغییرات پیک دمایی برای ترموکوپل‌های مختلف می‌تواند ناشی از توزیع و تشکیل غیر یکنواخت هیدرات متان در محیط متخلخل باشد زیرا که ماهیت تشکیل هیدرات متان تصادفی است. فشار سیستم در انتهای این مرحله و پس از گذشت  $t=36.4 \text{ h}$  به مقدار  $3.7 \text{ MPa}$  تقلیل یافته است. (نقطه C در شکل ۵). در این شرایط دمای تعادل هیدرات معادل  $277 \text{ K}$  می‌باشد که با توجه به بیشترین دمای ثبت شده توسط سنسورهای دمایی ( $T_{\max}: Ta_6=275.2 \text{ k}$ ) در انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات متان کماکان سیستم در شرایط پایداری هیدرات واقع

شده است. مقدار گاز باقی مانده درون محیط یا بصورت آزاد و یا بصورت گاز حل شده در فاز آب می‌باشد. افت فشار زیاد این مرحله نشان از مصرف بیشتر گاز و افزایش اشباع فاز هیدرات داشته مورد که در بکارگیری از رویکرد آب اضافی در برخی کارهای محققان نیز مشاهده شده است [42,57-60].



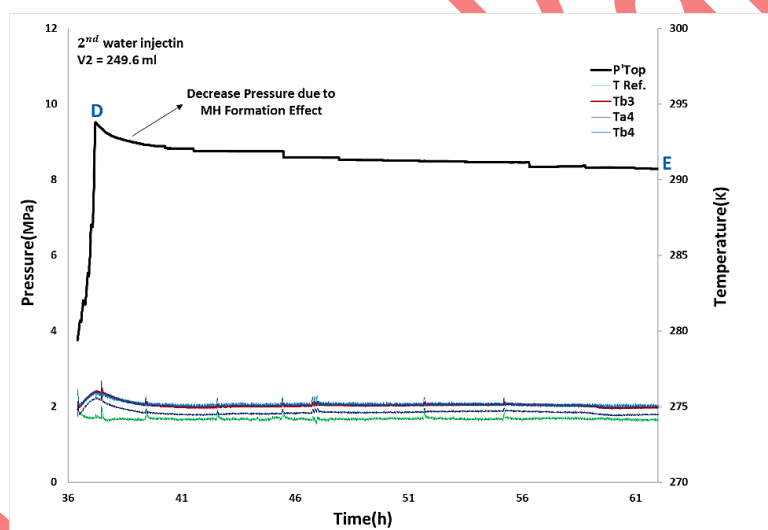
شکل ۵: نمودار تکامل دما و فشار حین تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی برای نمونه آزمایش MH2



شکل ۶: نمودار تکامل دما و فشار در مرحله اول تزریق آب برای نمونه آزمایش MH2

برای دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات و تبدیل گاز متان باقیمانده به هیدرات متان، نیاز است فشار سیستم افزایش یابد. این کار با تزریق مجدد آب به درون راکتور انجام می‌شود. برای این منظور در مرحله دوم تشکیل هیدرات متان، مقدار ۲۴۹.۶ میلی لیتر آب تا رسیدن به فشار اولیه ۹.۵MPa تزریق شد (نقطه D در شکل ۵). قبل از شروع تزریق با توجه به دمای راکتور در انتهای مرحله اول، سیستم در ناحیه پایداری هیدرات متان قرار داشته است. در شکل ۷ نمودارهای تکامل دما و فشار در مرحله دوم تزریق آب (ساعت ۳۶.۴ تا ۶۲.۵) ارائه شده است. افزایش فشار محیط حین تزریق آب، افزایش دمای راکتور را به همراه خواهد داشت. این موضوع در بازه زمانی ۳۶.۴ تا ۳۹.۴ ساعت قابل مشاهده است (مشاهده شکل

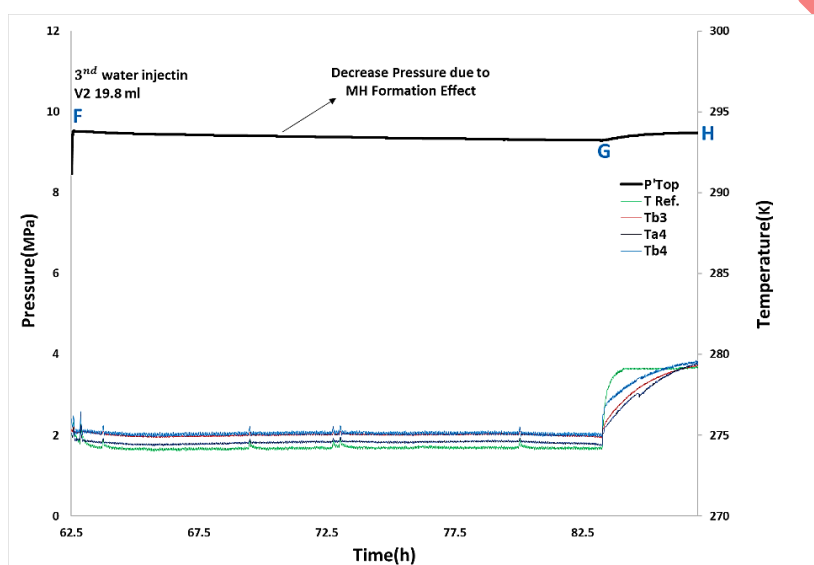
۷). بالاترین دمای ثبت شده در زمان  $t=37.2$  h توسط ترموکوپل Tb4 مقدار 276 K می‌باشد. با توجه به دمای تعادل هیدرات در فشار ۹.۵MPa (286.5 K)، مرحله دوم تزریق آب بطور کامل در ناحیه پایداری هیدرات قرار دارد. به منظور جلوگیری از بروز هرگونه شوک حرارتی در این مرحله و جلوگیری از هرگونه تفکیک هیدرات متان تشکیل شده درون راکتور، دمای آب تزریق شده با دمای آب درون راکتور یکسان بوده است لذا افزایش دمای مشاهده شده در این مرحله تنها ناشی از تاثیرات فشرده سازی سیالات درون محیط متخلخل می‌باشد. پس از تزریق آب و با توجه به اینکه شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان مهیا بوده فشار سیستم به تدریج کاهش یافته است که این موضوع به مصرف بیشتر گاز درون سیستم و ادامه تشکیل هیدرات متان در این مرحله منتسب می‌شود. مقدار کاهش فشار در طول مرحله دوم که بیانگر میزان تشکیل هیدرات است بطور مشهودی نسبت به مرحله اول کمتر است بطوری که فشار سیستم در انتهای این مرحله و پس از گذشت ۲۶.۱ ساعت از شروع تزریق دوم به مقدار ۸.۲MPa تقلیل یافته است. (نقطه E در شکل ۵). دلیلی این امر را می‌توان به کاهش تمایل گاز متان موجود در بلورساز جهت واکنش پذیری و همچنین در تماس نبودن آب و گاز در فضای احتمالی درون راکتور منتسب کرد. کاهش نرخ تبدیل هیدرات در مرحله دوم تزریق آب در نمونه‌های آزمایش لینگا و همکاران نیز مشاهده شده است [60,62,63].



شکل ۷: نمودار تکامل دما و فشار در مرحله دوم تزریق آب برای نمونه آزمایش MH2

در مرحله سوم تزریق آب و برای دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات، مقدار ۱۹.۸ میلی لیتر آب تا رسیدن به فشار اولیه ۹.۵MPa مجدداً به درون راکتور تزریق شد (نقطه F در شکل ۵). در شکل ۸ نمودارهای تکامل دما و فشار در مرحله سوم تزریق آب (ساعت ۶۲.۵ تا ۸۷) ارائه شده است. طبق روال قبل، افزایش فشار افزایش دمای راکتور را به همراه داشته است (شکل ۸ در بازه زمانی ۶۲.۵ تا ۶۲.۸ ساعت). در این مرحله افزایش دمای کمتری بدلیل اختلاف فشار کمتر فشار راکتور در مرحله قبل با فشار اولیه مشاهده شد. با توجه به نمودار تعادل هیدرات متان (شکل ۴)، مرحله سوم تزریق آب مانند مرحله دوم بطور کامل در ناحیه پایداری هیدرات قرار دارد. با شروع تشکیل هیدرات متان فشار سیستم به تدریج کاهش یافته است که این موضوع به مصرف بیشتر گاز درون سیستم منتسب می‌شود. همچنین نرخ کاهش فشار کمتری نسبت به مرحله قبل بدلیل کاهش حجم متان مصرفی در این مرحله تشکیل هیدرات متان مشاهده شد. (نرخ کاهش فشار MPa/h در مرحله دوم و ۰.۰۴۹۸ در مرحله سوم). فشار سیستم در انتهای این مرحله و پس از گذشت ۲۰.۷

ساعت از شروع تزریق سوم به مقدار ۹.۲ MPa کاهش یافته است. (نقطه G در شکل ۵). در انتهای این مرحله و به منظور شبیه‌سازی شرایط رسوبات دریای خزر، دمای راکتور تا مقدار 279.2 K افزایش داده شد (نقطه H در شکل ۵ و بازه زمانی ۸۳.۲ تا ۸۷ ساعت در شکل ۸) [66] که متعاقباً فشار نهایی سیستم تا قبل از شروع فرایند تفکیک هیدرات متان به ۹.۴۷ MPa افزایش یافت و مراحل تکمیل تشکیل هیدرات متان تحقق یافت. در شکل ۹ نمونه هیدرات تشکیل شده در شرایط آزمایشگاهی در رسوبات سیلیسی نشان داده شده است. پس از باز کردن راکتور حجم بسیار زیادی هیدرات در توری زیر درپوش راکتور مشاهده شد (شکل ۹-الف) همچنین با خارج سازی رسوبات از درون راکتور حجم قابل توجهی هیدرات که ماسه‌های سیلیسی را در برگرفته مشاهده گردید (شکل ۹-ب).



شکل ۸: نمودار تکامل دما و فشار در مرحله سوم تزریق آب برای نمونه آزمایش MH2



شکل ۹: الف) هیدرات تشکیل شده زیر درپوش راکتور ب) هیدرات تشکیل شده درون ماسه‌های سیلیسی

## ۵-۲ تجزیه و تحلیل تبدیل کسری متان و اشباع فازها حین تشکیل هیدرات متان

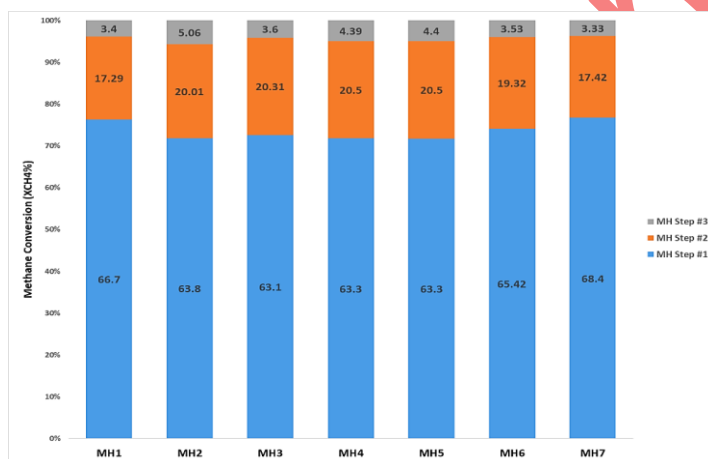
در این بخش نتایج کسر تبدیل متان ( $X_{CH_4}$ ) و اشباع فازها ( $S_i$ ) در رسوبات بر پایه محاسبات موازنه حجم منافذ در مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی مشابه تحقیقات اخیر لینگا و همکاران [57-60] و با در نظر گرفتن عدد هیدراسیون ۶ ارائه شده است. همچنین در جدول ۲ نتایج محاسبات کسر تبدیل متان در مراحل سه گانه تزریق آب

و اشباع نهایی فازها برای نمونه‌های آزمایشگاهی MH1-MH7 ارائه شده است. شرایط لحاظ شده برای انجام محاسبات در پایان هر مرحله تزریق آب و زمانی است که نوسانات دمایی و فشاری سیستم به حداقل ممکن رسیده و محیط بطور کامل تثبیت شده است. بر این اساس برای نمونه MH2 کسر تبدیل گاز متان به هیدرات ( $X_{CH4}$ ) در مرحله اول تزریق آب ۶۳.۸٪، مرحله دوم ۲۰٪ و در مرحله سوم ۵.۱٪ بدست آمده است. مقدار کسر تبدیل گاز متان در انتهای فرایند تشکیل هیدرات متان ۸۸.۹٪ برای این نمونه می‌باشد (جدول ۱). بنابراین پس از تشکیل هیدرات متان کماکان مقداری گاز درون سیستم باقی خواهد ماند که بخشی بصورت گاز آزاد و مابقی بصورت محلول در فاز آب توزیع شده است. میانگین کسر تبدیل متان برای نمونه‌های آزمایش MH1-MH7 مقدار ۸۸.۲٪ بدست آمده است که در مقایسه با تحقیقات لینگا و همکاران (متوسط کسر تبدیل متان ۸۱.۵٪ برای نمونه‌های آزمایش) مقدار بیشتر حاصل شده است که این موضوع می‌تواند به تفاوت در دانه ذرات سیلیسی و حجم فضای خالی منتسب گردد [36]. برای بررسی تاثیر زمان انجام آزمایش بر مقدار کسر تبدیل متان، نتایج چند نمونه آزمایشگاهی مقایسه شده است بطوری که کسر تبدیل متان دو نمونه MH5 با ۶۶.۵ ساعت زمان انجام آزمایش و نمونه MH6 با ۴۳ ساعت زمان انجام آزمایش و با وجود ۲۳.۵ ساعت اختلاف زمانی، مقدار برابر ۸۸.۲٪ بدست آمده است. با توجه به اینکه برای تمامی نمونه‌های آزمایش این تحقیق، انجام محاسبات در زمان تثبیت دما و فشار صورت گرفته است لذا می‌توان عنوان نمود زمان در مقدار کسر تبدیل متان در این مطالعه تاثیری گذار نمی‌باشد. نقش زمان بر کسر تبدیل متان زمانی مشهود خواهد شد که سیستم هنوز به شرایط تثبیت نرسیده باشد موردی که به ندرت در طبیعت یافت خواهد شد. مقایسه کمترین کسر تبدیل متان برای نمونه MH3 (مقدار ۸۷٪) با بیشترین مقدار برای نمونه MH7 (۸۹.۱٪) نشان می‌دهد جدا از وجود اختلاف زمان زیاد انجام آزمایش برای این دو نمونه که قبلاً توضیح داده شد، تعداد مول گاز متان و مقدار آب در دسترس برای نمونه MH7 (به ترتیب ۱.۵۳ مول متان، ۵۱۱.۳ میلی لیتر آب) به نسبت نمونه MH3 (به ترتیب ۱.۵۲ مول متان و ۵۰۳.۵ میلی لیتر آب) بیشتر بوده است. انجام دوباره محاسبات موازنه حجمی برای این دو نمونه نشان داد عامل تاثیرگذار در مقدار کسر تبدیل متان، مقدار آب قابل دسترس در محیط رسوبی است بطوری که هر چه مقدار آب بیشتری وارد سیستم گردد مقدار کسر تبدیل متان افزایش بیشتری خواهد یافت. لذا بر اساس نتایج موازنه حجم منافذ، وجه تمایز کسر تبدیل متان در نمونه‌های MH3 و MH7، به مقدار آب اضافه بکار رفته در نمونه MH7 منتسب می‌شود. اما برخی نتایج محققان نیز نشان داده است در موارد مشابه از نظر تعداد مول متان، وجود آب بیشتر صرفاً منجر بیشتر شدن کسر تبدیل متان نمی‌شود [36]. در تحلیل این موضوع از آنجا که تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل ماهیتی ناهمگن دارد وجود گاز و آب حتی با مقدار بیشتر در شرایطی که تماس بین آنها بدلیل تشکیل هیدرات موضعی محدود شده باشد ممکن است منجر به تبدیل ناقص گاز شود که این موضوع می‌تواند به کاهش مقدار کسر تبدیل متان منجر شود. وجود پیک‌های گرمازا با بزرگی‌های مختلف حین تشکیل هیدرات متان در نقاط مختلف راکتور (شکل ۵) حاکی از احتمال اشباع مختلف هیدرات در نقاط مختلف درون بلورساز می‌باشد. لازم بذکر است برای تناقض پیش آمده نمونه MH1 با کمترین مقدار آب تزریقی (۴۹۶.۲۸ میلی لیتر) و مقدار کسر تبدیل متان ۸۷.۴٪ این توضیح داده می‌شود که حجم فضای منفذی در این نمونه کمتر از شش نمونه دیگر بوده که دلیل آن اصلاح راکتور طراحی و افزایش حجم آن در آزمایشات نمونه‌های دیگر است. لذا محاسبات حجمی انجام گرفته برای نمونه MH1 با حجم منفذی کمتر صورت گرفته است. تصاویر بدست آمده از تشکیل هیدرات متان در این تحقیق (شکل ۹) موید پیچیدگی اشباع فاز هیدرات متان و ارتباط فازها در محیط رسوبی دارد لذا دلیل اصلی تفاوت در کسر تبدیل متان در نمونه‌های آزمایش به مقدار دسترسی فازهای گاز و آب و نوع اشباع فاز هیدرات در محیط رسوبی منتسب می‌شود. شکل ۱۰ تبدیل کسر متان در انتهای مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان را برای نمونه‌های آزمایشگاهی نشان داده است. برای تمامی نمونه‌های آزمایش، کسر تبدیل

متان در مرحله اول تشکیل هیدرات بیش از ۶۳ درصد می‌باشد و در مراحل دوم و سوم مقدار تبدیل متان بدلیل تغییر شرایط تماس سیالات و نیز تشکیل هیدرات ناهمگن بطور فزاینده دشوار شده است.

جدول ۲: خلاصه نتایج محاسبات کسر تبدیل متان در مراحل سه گانه تزریق آب و اشباع نهایی فازها

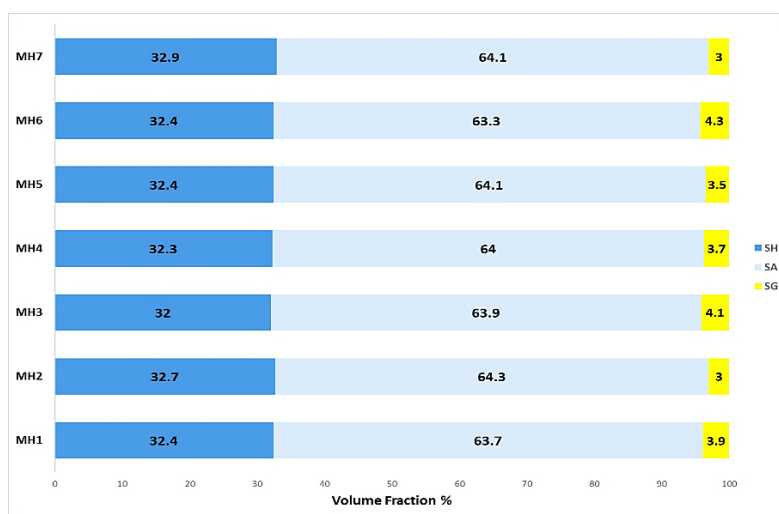
Exp. No.	%XCH <sub>4</sub> (Step#1)	%XCH <sub>4</sub> (Step#2)	%XCH <sub>4</sub> (Step#3)	S <sub>H</sub>	S <sub>A</sub>	S <sub>G</sub>
MH1	۶۶.۷	۱۷.۳	۳.۴	۳۲.۴	۶۳.۷	۳.۹
MH2	۶۳.۸	۲۰.۰	۵.۱	۳۲.۷	۶۴.۳	۳.۰
MH3	۶۳.۱	۲۰.۳	۳.۶	۳۲.۰	۶۳.۹	۴.۱
MH4	۶۳.۳	۲۰.۵	۴.۴	۳۲.۳	۶۴.۰	۳.۷
MH5	۶۳.۳	۲۰.۵	۴.۴	۳۲.۴	۶۴.۱	۳.۵
MH6	۶۵.۴	۱۹.۳	۳.۵	۳۲.۴	۶۳.۳	۴.۳
MH7	۶۴.۸	۱۷.۴	۳.۳	۳۲.۹	۶۴.۱	۳.۰



شکل ۱۰: تبدیل کسر متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی در مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان

در شکل ۱۱ اشباع نهایی فازها در رسوبات سیلیسی درون راکتور پس از تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی ارائه شده است. در این مطالعه جهت بررسی هر چه بهتر پدیده‌ها از نمونه‌های آزمایشگاهی با مشخصات اشباع فازهای مشابه بهره گرفته شود. این موضوع بخصوص در بخش تفکیک هیدرات بسیار حائز اهمیت می‌باشد و در مطالعات آتی به آن پرداخته خواهد شد. پس از طراحی مجموعه آزمایشات و انجام اندازه‌گیری‌های اولیه و در مرحله بعد تشکیل هیدرات متان، نتیجه محاسبات صورت گرفته نشان داد اشباع متوسط فاز برای نمونه‌های آزمایشی H1-H7 شامل: ۳۲.۴٪ اشباع هیدرات، ۶۴٪ اشباع آب و ۳.۶٪ اشباع گاز با مقدار انحراف ۱٪ بدست آمده است. اشباع هیدرات عمدتاً توسط سینتیک تشکیل هیدرات متان و توزیع مکانی/فضایی فازها کنترل می‌شود. کمترین مقدار اشباع فاز هیدرات برای نمونه MH3 با ۳۲٪ و بیشترین اشباع هیدرات برای نمونه MH7 با ۳۲.۹٪ بدست آمده است. همانطور که اشاره شد بکارگیری از مقدار آب بیشتر حین تشکیل هیدرات متان در نمونه MH7 مصرف بیشتر متان و درصد بیشتر فاز هیدرات را به همراه داشته است. برای این مطالعه از شرایط ترمودینامیکی مشابهی برای همه نمونه‌ها استفاده شده است. همچنین تفاوت اندکی در مقادیر متان و آب بکار رفته در نمونه‌ها وجود داشته است. تنها تفاوت نمونه‌های آزمایش در نوع جورشدگی دانه بندی ماسه‌های سیلیسی است. در نهایت مقدار فشار نهایی هیدرات گازی در دمای شبیه‌سازی شده بستر دریا (279.2 K) بیشتر از ۹.۴MPa بدست آمده است که مطابقت زیادی با مخازن هیدرات گازی در میداین دریایی دارد. در این مطالعه متناسب با دستگاه

آزمایش طراحی شده و نوع دانه بندی ماسه‌های سیلیسی انتخابی، بیشترین مقدار اشباع فاز هیدرات ( $S_H=32.5\%$ ) برای نمونه‌های آزمایش محقق گردید.



شکل ۱: اشباع نهایی فازها پس از تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی

## ۶- نتیجه گیری

در این مطالعه، با طراحی یک دستگاه آزمایشگاهی تجهیز شده به سنسورهای دمایی و فشاری، شرایط تشکیل هیدرات متان در بستر محیط متخلخل سیلیسی با رویکرد آب اضافی پرداخته شد. همچنین با استفاده از محاسبات موازنه حجمی، مقدار کسر تبدیل متان طی مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان و نیز مقدار اشباع فازها در رسوبات حاوی هیدرات بدست آمده است. به منظور دستیابی به حداکثر اشباع فاز هیدرات و مصرف بیشتر گاز متان موجود در سیستم، تزریق آب طی سه مرحله صورت گرفت. نتایج بررسی تکامل دما و فشار در طول فرایند تشکیل هیدرات متان نشان داد شرایط تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی با شرایط ترمودینامیکی حاکم مطابقت کامل دارد. اندک اختلاف پاسخهای حرارتی سیستم در برخی موقعیتهای قرارگیری ترموکوپل‌ها طی مرحله افت فشار می‌تواند ناشی از توزیع و تشکیل غیر یکنواخت هیدرات متان در محیط متخلخل باشد که این موضوع با استفاده از دستگاههای تصویربرداری پیشرفته و شبیه سازهای مجهز به دستگاههای اندازه گیری مخصوص قابل بررسی می‌باشد. در این مطالعه متناسب با طراحی دستگاه آزمایش و دانه بندی ماسه‌های سیلیسی، متوسط اشباع فاز هیدرات  $32.5\%$ ، فاز آب  $63.9\%$  و فاز گاز  $3.6\%$  برای نمونه‌های آزمایشگاهی طبق برنامه‌ریزی صورت گرفته محقق گردید. همچنین میانگین کسر تبدیل متان برای نمونه‌های آزمایش مقدار  $88.2\%$  بدست آمده است. بررسی ما نشان داد یکی از عوامل مهم کنترل کننده کسر تبدیل متان در نمونه‌های آزمایشی، مقدار دسترسی فازهای گاز و آب و نوع توزیع فاز هیدرات در محیط رسوبی می‌باشد. در نهایت شبیه سازی شرایط دما و فشار نهایی هیدرات گازی تشکیل شده در محیط آزمایشگاهی مطابقت زیادی با مخازن هیدرات گازی در میادین دریایی داشته است.

## References

- [1] IEA (2019), World Energy Outlook; Paris
- [2] IEA (2019) Gas World Energy Outlook; Paris
- [3] KPMG (2019) Oil & Gas Industry Trends; Paris
- [4] Jarrhian, A., & Nakhaee, A. (2019). Hydrate–liquid–vapor equilibrium condition of N<sub>2</sub>+ CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>O system: Measurement and modeling. *Fuel*, 237, 769-774.
- [5] Englezos P (1993) Clathrate hydrates. *Ind Eng Chem Res* ;32:1251–74.
- [6] Davidson DW. Clathrate hydrates. In: Franks F, editor(1973) *Water in crystalline hydrates aqueous solutions of simple nonelectrolytes*. Boston, MA: Springer, US; P. 1 15–234.
- [7] Boswell R, Collett TS (2011) Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy Environ Sci* 4:1206–15.
- [8] Makogon YF(1997) *Hydrates of hydrocarbons*. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company
- [9] Koh CA (2002) Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates. *Chem Soc Rev*;31:157–67.
- [10] Li G, Moridis GJ, Zhang K, Li X-S (2010) Evaluation of gas production potential from marine gas hydrate deposits in Shenhu Area of South China Sea. *Energy Fuels*;24:6018–33.
- [11] Moridis GJ, Kowalsky M (2006) Depressurization-induced gas production from class 1 and class 2 hydrate deposits. Lawrence Berkeley National Laboratory
- [12] Moridis GJ, Kowalsky MB, Pruess K (2007) Depressurization-induced gas production from class-I hydrate deposits. *SPE Reserv Eval Eng*;10:458–81.
- [13] Moridis G, Collett T(2003) Strategies for gas production from hydrate accumulations under various geologic conditions. Lawrence Berkeley National Laboratory
- [14] Fujii T, Saeki T, Kobayashi T, Inamori T, Hayashi M, Takano O (2008) Resource assessment of methane hydrate in the Eastern Nankai Trough, Japan. In: *Offshore technology conference*.
- [15] Konno Y, Masuda Y, Hariguchi Y, Kurihara M, Ouchi H (2010) Key factors for depressurization-induced gas production from oceanic methane hydrates. *Energy Fuels*;24:1736–44.
- [16] Wang Y, Li X-S, Li G, Zhang Y, Li B, Chen Z-Y(2013) Experimental investigation into methane hydrate production during three-dimensional thermal stimulation with five-spot well system. *Appl Energy*;110:90–7.
- [17] Wang Y, Li X-S, Li G, Huang N-S, Feng J-C (2014) Experimental study on the hydrate dissociation in porous media by five-spot thermal huff and puff method. *Fuel*;117(Part A):688–96.
- [18] Feng J-C, Wang Y, Li X-S, Li G, Zhang Y, Chen Z-Y(2015) Effect of horizontal and vertical well patterns on methane hydrate dissociation behaviors in pilot-scale hydrate simulator. *Appl Energy*;145:69–79.
- [19] Wang X-H, Sun C-Y, Chen G-J, He Y-N, Sun Y-F, Wang Y-F (2015) Influence of gas sweep on methane recovery from hydrate-bearing sediments. *Chem Eng Sci*;134:727–36.
- [20] Reagan M, Moridis G, Johnson J, Pan L, Freeman C, Pan L (2015) Field-scale simulation of production from oceanic gas hydrate deposits. *Transp Por Med*;108:151–69.
- [21] Veluswamy HP, Kumar R, Linga P (2014) Hydrogen storage in clathrate hydrates: current state of the art and future directions. *Appl Energy*;122:112–32.
- [22] Zhang Y, Li X-S, Chen Z-Y, Ruan X-K, Huang N-S (2014) Methane hydrate dissociation by depressurization in sediments with different hydrate saturations in cubic hydrate simulator. *Energy Proc*;61:990–4.
- [23] Kumar A, Maini B, Bishnoi P, Clarke M, Zatsepina O, Srinivasan S (2010) Experimental determination of permeability in the presence of hydrates and its effect on the dissociation characteristics of gas hydrates in porous media. *J Petrol Sci Eng*;70:114–22.
- [24] Dai J, Snyder F, Gillespie D, Koesoemadinata A, Dutta N (2008) Exploration for gas hydrates in the deepwater, northern Gulf of Mexico: part I. A seismic approach based on geologic model, inversion, and rock physics principles. *Mar Pet Geol* ;25:830–44.
- [25] Boswell R (2009) Is gas hydrate energy within reach? *Science* ;325:957.
- [26] Boswell R, Collett TS (2011) Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy Environ Sci*;4:1206–15.
- [27] Chong ZR, Yang SHB, Babu P, Linga P, Li X-S (2016) Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Appl Energy*;162:1633–52.
- [28] Kneafsey T, Tomutsa L, Moridis G, Seol Y, Freifeld B, Taylor C, Gupta A (2007) Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *J. Pet. Sci. Eng* 56 (1-3), 108–126.
- [29] Yin Z, Linga P(2019) Methane hydrates: A future clean energy resource. *Chin J Chem Eng*;27:2026–36.
- [30] Zhu H, Xu T, Yuan Y, Feng G, Xia Y, Xin X (2020) Numerical analysis of sand production during natural gas extraction from unconsolidated hydrate-bearing sediments. *J Nat Gas Sci Eng*;76:103229.
- [31] Yin Z, Chong ZR, Tan HK, Linga P(2016) Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery. *J Nat Gas Sci Eng*;35:1362–87.

- [32] Moridis GJ, Collett TS, Pooladi-Darvish M, Hancock SH, Santamarina JC, Boswell R (2011) Challenges, uncertainties and issues facing gas production from gas-hydrate deposits. *SPE Reservoir Eval Eng*;14:76–112.
- [33] Spangenberg E (2001) Modeling of the influence of gas hydrate content on the electrical properties of porous sediments. *J. Geophys. Res., [Solid Earth]*, 106 (B4), 6535–6548.
- [34] Liu C, Lu Ye, Zhang X (2008) Raman spectroscopic observations on the structural characteristics and dissociation behavior of methane hydrate synthesized in silica sands with various sizes. *Energy Fuels*, 22 (6), 3986–3988.
- [35] Zhou Y, Castaldi M J, Yegulalp T M (2009) Experimental investigation of methane gas production from methane hydrate. *Ind. Eng. Chem. Res*, 48 (6), 3142–3149.
- [36] Chong ZR, Pujar GA, Yang M, Linga P (2016) Methane hydrate formation in excess water simulating marine locations and the impact of thermal stimulation on energy recovery. *Appl Energy*;177:409421.
- [37] Linga P, Zhao J, Chong ZR, Chan JHR, Yin Z (2018) Effect of horizontal wellbore on the production behavior from marine hydrate bearing sediment. *Applied Energy* 214 - 117-130
- [38] Linga P, Haligva C, Nam SC, Ripmeester JA, Englezos P (2009) Recovery of methane from hydrate formed in a variable volume bed of silica sand particles. *Energy Fuels*;23:5508–16.
- [39] Haligva C, Linga P, Ripmeester JA, Englezos P (2010) Recovery of methane from a variable-volume bed of silica sand/hydrate by depressurization. *Energy Fuels*;24:2947–55.
- [40] Mekala P, Babu P, Sangwai JS, Linga P (2014) Formation and dissociation kinetics of methane hydrates in seawater and silica sand. *Energy Fuels*;28:2708–16.
- [41] Priest JA, Best AI, Clayton CRI (2005) A laboratory investigation into the seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand. *J Geophys Res: Solid Earth*;110 [n/a–n/a].
- [42] Chong ZR, Min Chan AH, Babu P, Yang M, Linga P (2015) Effect of NaCl on methane hydrate formation and dissociation in porous media. *J Nat Gas Sci Eng*;27:178–89.
- [43] Waite WF, Winters WJ, Mason DH (2004) Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand. *Am Mineral*;89:1202.
- [44] Ruffine L (2015) Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: kinetic behavior and morphology. *Fuel*;141:173–84.
- [45] Li B, Li X, Li G, Wang Y, Feng J (2014) Kinetic behaviors of methane hydrate formation in porous media in different hydrate deposits. *Ind Eng Chem Res*;53:5464–74.
- [46] Priest JA, Rees EVL, Clayton CRI (2009) Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *J Geophys Res*;114.
- [47] Clayton CRI, Priest JA, Rees EVL (2010) The effects of hydrate cement on the stiffness of some sands. *Géotechnique*;60:435–45.
- [48] Falser S, Palmer AC, Cheong KB, Soon T (2013) Temperature increase during the depressurization of partially hydrate-saturated formations within the stability region. *Energy Fuels*;27:796–803.
- [49] Loh M, Too JL, Falser S, Linga P, Khoo BC, Palmer A (2015) Gas production from methane hydrates in a dual wellbore system. *Energy Fuels*;29:35–42.
- [50] Razavizadeh, S. S., & Nakhaee, A. (2025). Experimental and modeling investigation of gas hydrate phase equilibrium for methane/propane/n-heptane (MPH) ternary hydrates. *Geoenergy Science and Engineering*, 247, 213690.
- [51] Choi J-H, Dai S, Cha J-H, Seol Y (2014) Laboratory formation of noncementing hydrates in sandy sediments. *Geochem Geophys Geosyst*;15:1648–56.
- [52] Winters WJ, Pecher IA, Waite WF, Mason DH (2004) Physical properties and rock physics models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate. *Am Mineral*;89:12217.
- [53] Lee MW, Waite WF (2008) Estimating pore-space gas hydrate saturations from well log acoustic data. *Geochem Geophys Geosyst*;9 [n/a–n/a].
- [54] Spangenberg E, Priegnitz M, Heeschen K, Schicks JM (2015) Are laboratory-formed hydrate-bearing systems analogous to those in nature? *J Chem Eng Data*;60:256–68.
- [55] Spangenberg E, Kulenkampff J, Naumann R, Erzinger J (2005) Pore space hydrate formation in a glass bead sample from methane dissolved in water. *Geophys Res Lett*;32 [n/a–n/a].
- [56] Waite WF, Spangenberg E (2013) Gas hydrate formation rates from dissolved-phase methane in porous laboratory specimens. *Geophys Res Lett*;40:4310–5.
- [57] Chong ZR, Yin Z, Tan JHC, Linga P (2017) Experimental investigations on energy recovery from water-saturated hydrate bearing sediments via depressurization approach. *Appl Energy*;204:1513–25.

- [58] Makvandi, M., & Nakhaee, A. (2025). Investigating the Effect of Sodium Chloride on Methane Hydrate Equilibrium Conditions: Case Study of Caspian Sea Water Composition. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 59(1), 159-171.
- [59] Loh M, Too JL, Faser S, Linga P, Khoo BC, Palmer A (2015) Gas production from methane hydrates in a dual wellbore system. *Energy Fuels*;29:35–42
- [60] Chong ZR, Yin Z, Linga P (2017) Production behavior from hydrate bearing marine sediments using depressurization approach. *Energy Procedia*;105:4963–9.
- [61] Judith M. Schicks (2022) Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase. *ChemTexts*;00164-3
- [62] Yin Z, Huang L, Linga P (2019) Effect of wellbore design on the production behaviour of methane hydrate-bearing sediments induced by depressurization. *Appl Energy*;254:113635.
- [63] Yin Z, Linga P, Wan QC, Gao Q (2020) Effect of pressure drawdown rate on the fluid production behaviour from methane hydrate-bearing sediments. *Applied Energy* 271 -115195
- [64] Sloan ED (1998) Gas hydrates: review of physical/chemical properties. *Energy Fuels*;12:191-6.
- [65] Waite WF, Santamarina JC, Cortes DD, Dugan B, Espinoza D, Germaine J (2009) Physical properties of hydrate - bearing sediments. *Rev Geophys*;47
- [66] Zui V., Mansouri Far S., Geothermal field and geology of the Caspian region, *Journal of the Belarusian State University Geography and Geology*, June 2019, 2521-6740-2019-1-14-118

#### فهرست علائم

مفهوم	نشانه
جزء مولی	$n_i$
کسر مولی متان	$X_{ch4}$
عدد هیدراتاسیون	$N_H$
آب	$H_2O$
دی اکسید کربن	$CO_2$
متان	$CH_4$
حجم فضای خالی	$V_{pore}$
تخلخل	$\Phi$
اشباع	$S_i$
دانسیته (کیلوگرم بر متر مکعب)	$\rho$
فشار (مگاپاسکال)	$P$
دما (کلوین)	$T$
حجم (متر مکعب)	$V$
ضریب تراکم پذیری	$Z$

## Experimental study of methane hydrate formation in silica porous medium

### ABSTRACT

Achieving methane production from a gas hydrate-containing system under safe and economic conditions requires a fundamental understanding of the physical behavior involved in the dynamic process of methane hydrate formation and dissociation in sedimentary environments. In this study, by designing a laboratory apparatus, the kinetics of methane hydrate formation in a silica porous medium with an excess water approach was simulated. Also, using volume balance calculations, the amount of methane conversion fraction during different stages of hydrate formation, as well as the saturation level of phases in hydrate-containing sediments, has been obtained. The results of the temperature and pressure evolution diagrams during the methane hydrate formation process showed that the conditions for hydrate formation for the laboratory samples fully corresponded to the prevailing thermodynamic conditions. In proportion to the selected silica sand grain size, the average saturation of the hydrate phase was 32.5%, the saturation of the water phase was 63.9%, and the saturation of the gas phase was 3.6% for the laboratory samples. Also, the average fraction of methane conversion to hydrate for the test samples was 88.2%. The difference in the thermal responses of the system in some positions of the thermocouples was attributed to the non-uniform distribution and formation of methane hydrate in the porous medium. Also, our study showed that the amount of access of the gas and water phases and the type of distribution of the hydrate phase in the sedimentary environment are important factors controlling the fraction of methane conversion in the test samples. Finally, the simulation of the temperature and pressure conditions of the gas hydrate formed in this study was highly consistent with gas hydrate reservoirs in offshore fields.

**Keywords:** Methane hydrates, Porous silica medium, hydrate kinetic, methane conversion fraction, Phase saturation