



Research Paper

Petroleum Research

Petroleum Research, 2026(April-May), Vol. 36, No. 146, 1-3

DOI: 10.22078/pr.2025.5733.3548

Experimental Study of Methane Hydrate Formation in Silica Porous Medium

Mostafa Moradi Nejad¹, Ali Nakhaee^{2*}, and Ghodratollah Hashemi Motlagh²

1. Kish International Campus, University of Tehran, Iran

2. College of Chemical Engineering, University of Tehran, Iran

anakhace@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5733.3548

Received: August 09, 2025

Modify Date: September 06, 2025

Accepted: September 07, 2025

Introduction

Global demand for natural gas has grown significantly in recent years, while proven natural gas reserves remained stable at 196.9 trillion cubic meters in 2019, partly due to a decline in exploration activities worldwide [1]. The amount of methane stored in global natural gas hydrate resources is estimated to be more than twice the total global oil and gas reserves, so gas hydrate reservoirs can be considered as one of the most important unconventional energy sources for future use [2-4]. In nature, a large amount of gas exists in the form of gas hydrates in frozen regions and continental margins [5-8]. Over the past decade, studies and technologies for producing methane from gas hydrates have attracted much attention as a potential energy source, but energy recovery from this energy source has proven to be very challenging [9]. Due to the high cost of direct sampling from gas hydrate reservoirs and the occurrence of undesirable phenomena such as collapse of the solid hydrate structure and uncontrolled production of sand and water during the experimental period, field data collection is severely limited [10]. In order to develop knowledge of hydrate properties and behavior and calibrate existing numerical simulators, laboratory studies of natural hydrate-containing sediments under controlled conditions are crucial [11, 12]. In this study, by designing a laboratory device, the kinetics of methane hydrate formation in a porous silica medium bed with an excess water approach in offshore fields (Caspian Sea) were 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 were obtained.

Materials and Methods

Laboratory Equipment and Materials

The hydrate laboratory system used consists of a 990 ml reactor equipped with 11 fixed RTD thermocouples with an accuracy of 0.1 K for temperature measurement and two Rosemount SMART pressure transducers with an accuracy of 15 kPa at the top and bottom of the reactor for pressure measurement. The cooling system of the test apparatus consists of a refrigerator with the ability to adjust and apply standard temperatures, which is placed inside the reactor to create uniform temperature conditions in the boundary areas during methane hydrate formation. In this study, methane with a purity of 99.995%, deionized water four times distilled, and silica sand with a grain size of 1-2 mm were used for hydrate formation in a porous medium.

Method of Operation

After preparing the reactor, first 1060 grams of silica sand was poured into it and compressed. Methane gas entered the reactor from the bottom through the storage capsule and the pressure increased to the specified value. Next, water was injected into the reactor from the top using a syringe pump until the final pressure was reached. Then the reactor cooling system was turned on and the temperature was reduced. In order to achieve the highest saturation capacity of the hydrate

phase and greater consumption of methane gas, water injection was carried out in three stages. In these experiments, the formation of methane hydrate can be recognized by a sharp pressure drop and an increase in temperature. Furthermore, to estimate the saturation of different phases and also to determine the fraction of methane converted to hydrate in the sand environment, and by considering the solubility of methane gas in the aqueous phase and also assuming a negligible amount of water in the vapor phase, the pore volume balance method was used.

Results and Discussion

After the gas and water injection and the reactor reaching the set pressure, in the temperature reduction stage, the pressure graph has encountered two sudden decreases. The first sudden pressure decrease is mainly related to the effects of the system temperature reduction. The second sudden pressure decrease, which has a much larger contribution to the initial pressure reduction of the system, is attributed to the formation of methane hydrate. Simultaneously with the sharp pressure reduction in this stage, the reactor temperature peaks are visible at different locations of the thermocouples due to the heat of reaction of methane hydrate formation. Furthermore, the difference in temperature peak changes for different thermocouples can be due to the non-uniform distribution and formation of methane hydrate in the porous medium because the nature of methane hydrate formation is random. At the end of the first stage of water injection, the amount of gas remaining in the medium is either free or dissolved in the water phase. The high pressure drop in this stage indicates greater gas consumption and increased saturation of the hydrate phase. In order to achieve greater saturation of the hydrate phase and the conversion of the remaining methane gas to methane hydrate, the system pressure needs to be increased. This is done by re-injecting water into the reactor until the initial pressure is reached. After water injection and considering that the thermodynamic conditions for methane hydrate formation are ready, the system pressure has gradually decreased, which is attributed only to the greater consumption of gas in the system and the continued formation of methane hydrate in this stage. The amount of pressure reduction during the second stage, which indicates the rate of hydrate formation, is noticeably lower than in the first stage. The reason for this can be attributed to the reduced tendency of methane gas in the crystallizer to react and also to the lack of contact between water and gas in the possible space inside the reactor. In the third stage of water injection, a lower pressure reduction rate was observed than in the previous stage due to the reduction in the volume of methane consumed. Furthermore, the conditions considered in the calculation section for methane conversion fraction

(X_{CH_4}) and phase saturation (S_g) are at the end of each water injection stage and when the temperature and pressure fluctuations of the system have reached the minimum possible and the environment has been completely stabilized. For all test samples, the methane conversion fraction in the first stage of hydrate formation is more than 63%, and in the second and third stages, the methane conversion rate has become increasingly difficult due to changing fluid contact conditions and heterogeneous hydrate formation. Moreover, studies have shown that the accessibility of gas and water phases and the type of hydrate phase distribution in the sedimentary environment are important factors controlling the methane conversion fraction in test samples. Ultimately, hydrate saturation is mainly controlled by the kinetics of methane hydrate formation and the spatial distribution of phases. In this study, the highest hydrate phase saturation (32.5%) was achieved for test samples, in accordance with the designed test apparatus and the selected silica sand grain size.

References

1. IEA (2019), World Energy Outlook; Paris
2. Boswell R, Collett TS (2011) Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy Environ Sci* 4:1206–15.
3. Jarrahan, A., & Nakhaee, A. (2019). Hydrate–liquid–vapor equilibrium condition of $N_2 + CO_2 + H_2O$ system: Measurement and modeling. *Fuel*, 237, 769–774.
4. Makogon YF(1997) Hydrates of hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company
5. 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.
6. Moridis GJ, Kowalsky MB, Pruess K (2007) Depressurization-induced gas production from class-1 hydrate deposits. *SPE Reserv Eval Eng*;10:458–81.
7. Moridis G, Collett T(2003) Strategies for gas production from hydrate accumulations under various geologic conditions. Lawrence Berkeley National Laboratory
8. 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.
9. Boswell R (2009) Is gas hydrate energy within reach? *Science* ;325:957.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

مطالعه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل سیلیسی

مصطفی مرادی نژاد^{۱*}، علی نخعی^{۲*} و قدرت اله هاشمی مطلق^۳

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

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

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۱۸ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۶/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۶

چکیده

تحقق تولید متان از سیستم حاوی هیدرات گازی 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 میداین دریایی شبیه‌سازی 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 دانه‌بندی 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٪ به‌دست 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 بررسی‌ها نشان داد مقدار دسترسی فازهای گاز و آب و نوع توزیع فاز هیدرات در محیط رسوبی از عوامل مهم کنترل‌کننده کسر تبدیل متان در نمونه‌های آزمایشی می‌باشد. شبیه‌سازی شرایط دما و فشار هیدرات گازی تشکیل شده در این مطالعه نیز مطابقت خوبی با مخازن هیدرات گازی در میداین دریایی داشته است.

کلمات کلیدی: هیدرات متان، محیط متخلخل سیلیسی، سنتیک تشکیل هیدرات، کسر تبدیل متان، اشباع فاز.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: anakhaee@ut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5733.3548)

مقدمه

تقاضای جهانی برای گاز طبیعی در سال‌های اخیر با رشد قابل توجهی روبرو شده است به طوری که مصرف جهانی گاز طبیعی از ۳/۱۶ تریلیون مترمکعب در سال ۲۰۱۰ به ۳/۸۵ bm^3 در سال ۲۰۱۹ افزایش یافته است. از مهم‌ترین دلایل این افزایش تقاضا، می‌توان به مقابله با چالش‌های گرم‌شدن کره زمین و کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای 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. در مقابل، ذخایر اثبات‌شده گاز طبیعی در سال ۲۰۱۹ در مقدار ۱۹۶/۹ bm^3 ثابت بوده که یکی از دلایل آن کاهش فعالیت‌های اکتشافی در سراسر جهان می‌باشد [۱]. هیدرات‌گازی از ظرفیت ذخیره انرژی بالایی نیز برخوردار است به طوری که از تجزیه ۱ m^3 هیدرات‌متان، ۱۶۴ m^3 گاز متان در شرایط استاندارد آزاد خواهد شد. مقدار متان ذخیره شده در منابع جهانی هیدرات‌طبیعی، ۳۰۰۰ bm^3 تخمین زده می‌شود که بیش از دو برابر کل ذخایر جهانی نفت و گاز می‌باشد. بنابراین مخازن هیدرات‌گازی به عنوان یکی از مهمترین منابع انرژی نامتعارف می‌توانند برای مصارف آینده در نظر گرفته شوند [۲].

هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد و کریستالی هستند که از مولکول‌های آب به عنوان میزبان و مولکول‌های گاز به عنوان مهمان تشکیل شده‌اند. مولکول‌های آب - به کمک پیوند هیدروژنی - ساختارهای کریستالی ناپایدار را با چندین حفره تشکیل می‌دهند. مولکول‌های گاز می‌توانند این حفره‌ها را اشغال کنند و زمانی که تعداد حفره‌های اشغال شده به میزان مشخصی رسید ساختار کریستالی استحکام می‌یابد به طوری که تحت شرایط خاص دما و فشار، هیدرات‌های گازی

جامد (یخ مانند) شکل می‌گیرند. گاز مهمان ممکن است هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم مانند CH_4 ، C_2H_6 ، C_3H_8 و یا سایر گازها مانند N_2 ، CO_2 و H_2S باشد [۳]. بسته به ویژگی‌های مولکول‌های گازی سه ساختار اولیه هیدرات شامل؛ ساختار نوع I، ساختار نوع II و ساختار نوع H شناسایی شده‌اند. به عنوان مثال، اگر گاز مهمان متان خالص باشد هیدرات متان ساختار نوع I با دو قفس کوچک و شش قفس بزرگ تشکیل خواهد شد [۴]. در طبیعت مقدار زیادی گاز بصورت هیدرات‌های گازی در مناطق منجمد و حاشیه قاره‌ایی وجود دارند. ذخایر هیدرات بر اساس لایه‌های در برگیرنده آن در سه دسته اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. در دسته اول (مانند مخازن یافت شده در شیب شمال آلاسکا) لایه حاوی هیدرات روی یک زون دو فاز آب-گاز قرار دارد. دسته دوم (مانند منطقه نانکایی ژاپن) لایه حاوی هیدرات بر روی یک زون اشباع از آب قرار دارد. در دسته سوم لایه حاوی هیدرات بصورت ایزوله شده و بدون لایه زیرین است [۵-۸].

طی دهه گذشته، مطالعات و فن‌آوری‌های تولید متان از هیدرات‌گازی به عنوان یک منبع انرژی بالقوه توجه زیادی را به خود جلب کرده است، اما ثابت شده است که بازیابی انرژی از این منبع انرژی بسیار چالش برانگیز است [۹]. تولید ایمن و اقتصادی گاز متان از هیدرات‌گازی مستلزم درک اساسی از رفتار فیزیکی درگیر در فرایند دینامیک تشکیل و تفکیک هیدرات متان در محیط‌های رسوبی است. تحریک حرارتی، فشارزدایی، استفاده از بازدارنده‌ها و تبادل گازی چهار روش پیشنهادی برای تجزیه هیدرات‌گازی و تولید متان است. عملکرد مناسب این روش‌ها وابسته به شرایط ترمودینامیکی و محیطی رسوبات حاوی هیدرات‌گازی است [۱۰]. ارزیابی قابل اعتماد از امکان سنجی تولید گاز از هیدرات‌های طبیعی نیازمند اطلاعات واقعی میدانی و همچنین داده‌های آزمایشگاهی بررسی سینتیک

شامل ۵۵٪ آب، ۴۰٪ هیدرات و ۵٪ اشباع فاز گازی مشابه رسوبات هیدرات دریایی می‌باشد [۱۷].

متداول‌ترین روش تشکیل هیدرات متان در محیط آزمایشگاهی، رویکرد گاز اضافی است. در این روش، ابتدا آب برای اشباع محیط متخلخل وارد شده و به دنبال آن به منظور تحت فشار قرار دادن راکتور، گاز به سیستم تزریق می‌گردد. در ادامه دمای محیط برای تشکیل هیدرات کاهش می‌یابد [۱۸]. رافین، تاثیر نرخ تزریق متان در سینتیک تشکیل هیدرات متان در ماسه سیلیسی را مورد مطالعه قرار داد و گزارش کرد که نرخ تزریق بالا ممکن است باعث به دام افتادن حباب‌های گاز در داخل فاز هیدرات گردد [۱۹]. مطالعه دیگری نشان می‌دهد در شرایط گاز اضافی، تشکیل هیدرات در اشباع اولیه آب، کمتر و سریعتر رخ می‌دهد [۲۰]. در تحقیقی دیگر، مورفولوژی تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل ارائه شده است. مشخص گردید در روش تولید هیدرات متان با رویکرد گاز اضافی، هیدرات متان حاصل رفتار سیمانی با محیط متخلخل به نمایش گذاشته است بطوری که هیدرات متان مطلوبی در سطح تماس ذرات آب دوست شکل گرفته است [۲۱]. روش دیگر تشکیل هیدرات متان که در سالهای اخیر در مقیاس آزمایشگاهی معرفی شده است رویکرد آب اضافی است [۲۲-۲۴]. در این روش ابتدا حجم ثابتی از گاز وارد محیط متخلخل می‌شود و سپس آب به درون سیستم تزریق می‌شود. برخلاف رویکرد گاز اضافی، هیدرات‌های شکل گرفته با رویکرد آب اضافی محدود به ناحیه تماس بین دانه‌ایی نیستند. هیدرات بدست آمده در روش آب اضافی شباهت بیشتری با سناریوی طبیعی دارد اما نیاز به زمان تشکیل طولانی و تجهیزات پیشرفته دارد.

در مطالعه حاضر، با استفاده از یک دستگاه آزمایشگاهی طراحی شده، شرایط تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل سیلیسی بررسی می‌گردد.

تشکیل و تفکیک هیدرات گازی در محیط متخلخل است. به دلیل هزینه بالای نمونه‌گیری مستقیم از مخازن هیدرات گازی و بروز پدیده‌های نامطلوب از قبیل فرو ریزش ساختار جامد هیدرات و تولید غیرقابل کنترل شن و آب در طول دوه آزمایشات، برداشت داده‌های میدانی با محدودیت زیادی مواجه است. به منظور توسعه دانش خواص و رفتار هیدرات و کالبراسیون شبیه‌سازی‌های عددی موجود، مطالعه آزمایشگاهی رسوبات حاوی هیدرات طبیعی تحت شرایط کنترل شده حیاتی است [۱۲ و ۱۱].

نیفسی 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 نیست. همچنین، مورفولوژی کریستال‌های هیدرات متان تشکیل شده به بزرگی انتقال جرم مولکول‌های متان در آب بستگی دارد [۱۳]. 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 نیست [۱۴]. ژو و همکاران، تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل با اندازه ذرات $500-100 \mu m$ در شرایط دمای $275/3 K$ و فشار $4/1 MPa$ را مورد مطالعه قرار دادند. آنها گزارش کردند ۱۱٪ فضای منفذی را هیدرات تشکیل داده است [۱۵]. چونگ و همکاران طی یک سلسله آزمایشات مستمر، هیدرات متان را در رسوبات سیلیسی با اندازه mm $0/0-1/5$ تشکیل دادند و چارچوبی برای تعیین کسر متان تبدیل شده به هیدرات بر اساس چگالی، حلالیت، فشار درجا و شرایط دمایی معرفی کردند [۱۶]. مطالعات لینگا و همکاران نشان داد توزیع اشباع به‌دست آمده فازها در رسوبات سیلیسی

ساخته شده است [۲۵ و ۲۶]. برای اندازه‌گیری دما، تعداد ۱۱ ترموکوپل ثابت نوع RTD با دقت 0.1 K روی بدنه این راکتور جانمایی شده است. شکل ۲ موقعیت قرارگیری ترموکوپل‌ها را درون راکتور نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری فشار و با توجه به احتمال انسداد خطوط حین تشکیل هیدرات متان، از دو مبدل فشار Rosemount SMART (مدل S ۳۰۵۱) در قسمت بالا و پایین راکتور با عدم قطعیت 15 kPa استفاده شده است. همچنین از یک فشارسنج دستی در بالای راکتور برای صحت‌سنجی داده‌های فشاری استفاده شده است. 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 درون آن قرار گرفته است. برای تزریق آب به درون راکتور ثابت، از یک پمپ سرنگی (Teledyne ISCO 500 D) استفاده شده است. همچنین از یک پمپ خلاء (Vacuubrand MZ 2) برای ایجاد خلاء در راکتور و خطوط مرتبط قبل از شروع آزمایش‌ها و اطمینان از عدم آلودگی به گاز استفاده می‌شود. در تمام مراحل تشکیل هیدرات متان، سیستم جمع‌آوری اطلاعات برای ثبت داده‌ها در بازه زمانی انتخابی استفاده شده است.

همچنین برای تعیین مقدار اشباع فازها و کسر تبدیل مولی گاز متان از روش محاسبات موازنه حجمی استفاده می‌شود. به منظور ارزیابی امکان‌سنجی تشکیل هیدرات متان و شبیه‌سازی بستر دریای مازندران از شرایط دما و فشار این مناطق برای تشکیل هیدرات متان استفاده می‌شود.

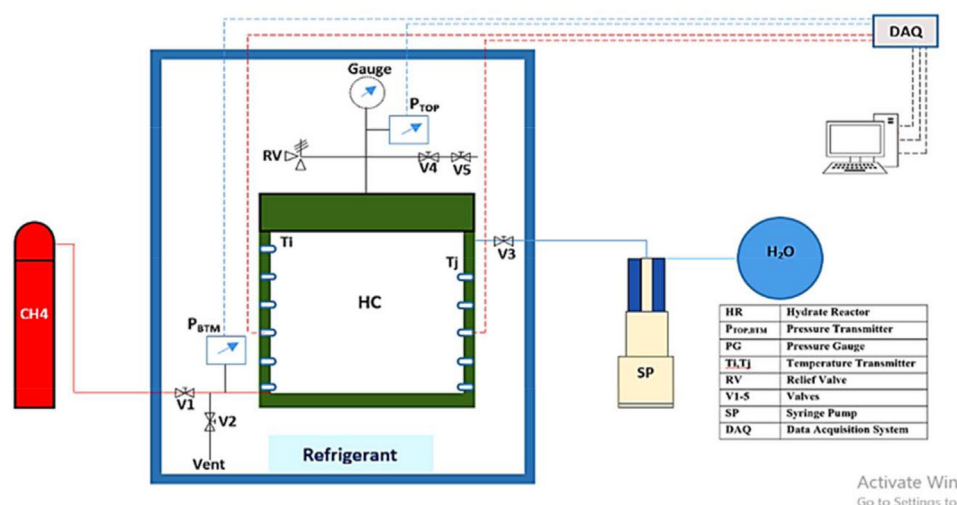
روش کار

مواد آزمایشگاهی

در این مطالعه برای تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل از ماسه‌های سیلیسی با اندازه دانه‌بندی $1-2\text{ mm}$ استفاده شده است. به منظور به حداقل رساندن اثرات ناخالصی در نتایج آزمایش‌ها، ماسه‌های سیلیسی با اسید کلریدریک 28% شستشو داده شدند. گاز مورد استفاده در این تحقیق، متان با خلوص 99.995% است که از طریق یک شرکت آلمانی تأمین شده است. همچنین از آب چهار بار تقطیر دیونیزه در آزمایش‌ها استفاده شده است.

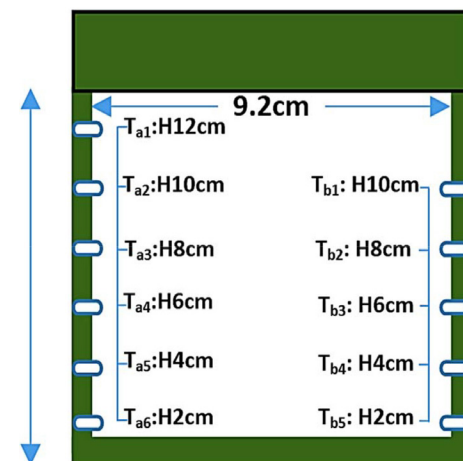
دستگاه آزمایش

شکل ۱، شماتیک سامانه آزمایشگاهی هیدرات مورد استفاده در این مطالعه - که در آزمایشگاه حفاری و مطالعات چاه محور دانشگاه تهران قرار دارد - را نشان می‌دهد. این سامانه شامل یک راکتور با حجم 990 ml است که از استیل ضد زنگ 316



شکل ۱ شماتیک دستگاه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات متان
Fig. 1 Schematic of methane hydrate setup

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). سپس سیستم سرمایش راکتور روشن شد. همزمان با کاهش دما، کاهش فشار محیط مشاهده شد. تشکیل هیدرات متان با افت فشار شدید و افزایش دما قابل تشخیص می‌باشد. در انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات، نوسانات فشاری راکتور بشدت کاهش یافت به طوری که فشار به کمترین مقدار رسید (نقطه C در شکل ۳) در این شرایط مرحله دوم تزریق آب با باز کردن شیر V3 و تزریق حجم بیشتر آب توسط پمپ سرنگی و تا رسیدن به 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 دلیل 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 روش تشکیل هیدرات متان طی سه مرحله تزریق آب برای نمونه‌های آزمایشگاهی (H1-H7) تکرار شد. در جدول ۱، شرایط آزمایش، خلاصه نتایج تجربی و محاسبه شده برای نمونه‌های آزمایشگاهی در طول فرایند تشکیل هیدرات متان برای این مطالعه ارائه شده است. به منظور تمرکز و عمق بخشیدن به تحلیل‌ها و متناسب با اهداف این مطالعه، از نمونه‌های با اشباع سیالات مشابه با درصد اختلاف اندک استفاده شده است.



شکل ۲ موقعیت ترموکوپل‌ها درون دستگاه آزمایشگاهی.
Fig. 2 Position of thermocouples inside hydrate cell.

تشکیل هیدرات متان

نقاط A→H در شکل ۳، گام‌های آزمایش تشکیل هیدرات متان در مطالعه حاضر به روش آب اضافی را نشان می‌دهند. شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای خلوص متفاوت گاز متان در شکل ۴ نمایش داده شده است [۲۷]. 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 mm ۲-۱ درون آن ریخته و فشرده شد. با بستن درپوش راکتور، آزمایش نشت بندی راکتور، خطوط مرتبط و شیرهای جانبی با حداکثر فشار کاری توسط گاز نیتروژن انجام شد. همچنین صحت عملکرد وسایل اندازه‌گیری 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 گاز زدایی شده است. این مراحل پیش از شروع تمام آزمایش‌ها انجام شده است. پس از آماده سازی راکتور و با باز کردن شیر V1، گاز متان از طریق کپسول 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 دمای محیط، در مرحله بعد ضمن بستن شیر

جذب گاز نتایج دقیق تری ارائه می کند [۲۸]. مزیت روش موازنه حجم منافذ بررسی کامل تغییر حجم فاز گاز ناشی از تغییر چگالی حین واکنش تشکیل هیدرات است. در این مطالعه برای تخمین اشباع فاز در فرایند تشکیل هیدرات متان با در نظر گرفتن حلالیت گاز متان در فاز آبی و همچنین با فرض ناچیز بودن مقدار آب موجود در فاز بخار، از روش تعادل حجم منافذ استفاده شده در مطالعات اخیر محققان بهره گرفته شد [۲۹]. واکنش تشکیل هیدرات متان به صورت زیر بیان می شود:



طبق تعریف، عدد هیدراتاسیون (N_H) به عنوان تعداد مولکول های آب مرتبط با یک مولکول گاز بیان می شود. در این مطالعه عدد هیدراتاسیون متوسط $\text{N}_\text{H}=6$ در نظر گرفته شده است. معادله کلی موازنه حجم منافذ به صورت زیر بیان می شود:

$$V_{\text{pore}} = V_{\text{R}} X\Phi = V_{\text{G}} + V_{\text{W}} + V_{\text{MH}} = n_{\text{G}} \rho_{\text{G}} + n_{\text{W}} \rho_{\text{W}} + n_{\text{MH}} \rho_{\text{MH}} \quad (۲)$$

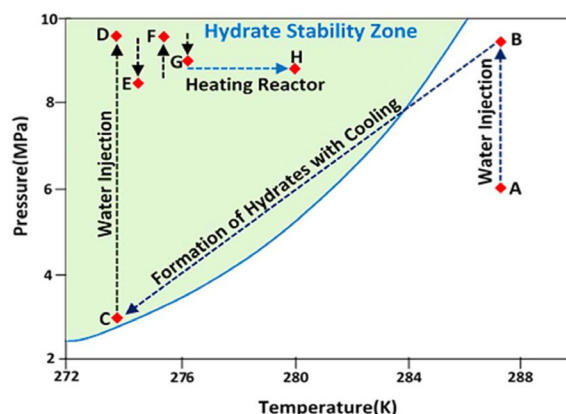
در این رابطه، ρ_i حجم مولی فازهای گاز، آب و هیدرات و n_i تعداد مول می باشد که از روابط زیر به دست می آید:

$$n_{\text{G}} = n_{\text{G,init}} (1 - X_{\text{CH}_4}) \quad (۳)$$

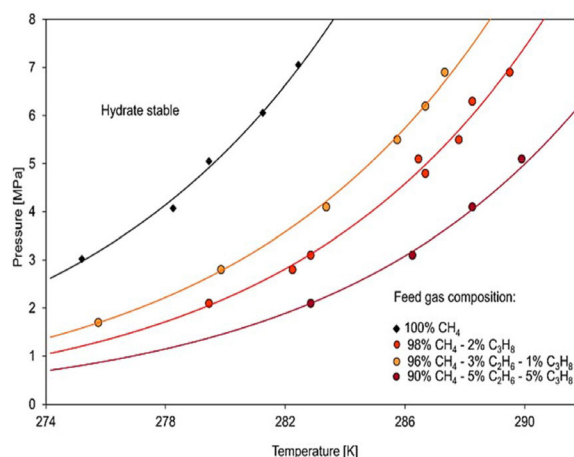
$$n_{\text{W}} = n_{\text{W,init}} (1 - \text{N}_\text{H} X_{\text{CH}_4}) \quad (۴)$$

$$n_{\text{MH}} = n_{\text{G,init}} \times X_{\text{CH}_4} \quad (۵)$$

که در آن، X_{CH_4} کسر متان تبدیل شده به هیدرات است. حجم مولی آب و هیدرات به دلیل وابستگی ضعیف آنها به فشار و دما به ترتیب $18/0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ و $136/7$ است. حجم مولار متان به دلیل ایده آل نبودن متان تحت فشار زیاد با استفاده از معادله حالت Peng-Robinson محاسبه می گردد. تعداد مول های متان محلول در آب که تابعی از فشار، دما و میزان آب آزاد است را می توان 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 مجهول است که می تواند با روش عددی (مثلاً با استفاده از معادله غیر خطی fzero



شکل ۳ مراحل تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی.
Fig. 3 Steps of methane hydrate formation using excess water approach.



شکل ۴ شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات با خلوص مختلف گاز متان.

Fig. 4 Thermodynamic properties of hydrate formation with different methane percentage.

جدول ۱ پارامترهای آزمایش تشکیل هیدرات متان.

Table 1 Test parameter of methane hydrate formation.

Exp. No.	Duration(h)	$n_{\text{g,o}} \text{ (mol)}$	$\sum_j V_{\text{w,j}} \text{ (ml)}$	% X_{CH_4}
MH1	47/4	52/1	496/3	87/4
MH2	87/0	52/1	508/4	88/9
MH3	75/8	52/1	503/5	87/0
MH4	78/0	52/1	505/2	88/2
MH5	66/5	53/1	6/509	88/2
MH6	43/0	53/1	502/5	88/3
MH7	43/1	53/1	511/2	89/1

روش محاسبات تشکیل هیدرات متان

برای برآورد اشباع فازهای مختلف و نیز تعیین کسر متان تبدیل شده به هیدرات در محیط ماسه ای، روش موازنه حجم منافذ نسبت به روش

راکتور، فشار محیط متخلخل نیز کاهش یافت. برای تفسیر بهتر و بزرگنمایی بیشتر مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان، در شکل نمودارهای تکامل دما و فشار تا انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات متان (۳۶/۴ ساعت اول) ارائه شده است. همچنین در این شکل به منظور بهره‌گیری از وضوح نمودارها و بررسی دقیق‌تر نوسانات دمایی، نمایش نمودار سنسورهای دمایی جانبی شده در موقعیتهای Ta4 و Tb3، Tb4 (شکل ۲) به همراه نمودار سنسور اندازه‌گیری دمای یخچال (T Ref.) ارائه شده است. حین انجام آزمایش، فشارسنج پایین راکتور در زمان ۷/۷ 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). در مرحله کاهش دما، نمودار فشار با دو کاهش ناگهانی مواجه شده است. کاهش فشار ناگهانی اول عمدتاً مربوط به اثرات کاهش دمای سیستم است. بر اساس قانون گیلوساک مقدار کاهش فشار ناشی از کاهش دما از ۲۹۷ k به ۲۷۴/۲ k مقدار ۰/۷۳ MPa بدست آمده است. این مقدار افت فشار تا رسیدن به زمان ۳ h قابل مشاهده است (شکل ۶).

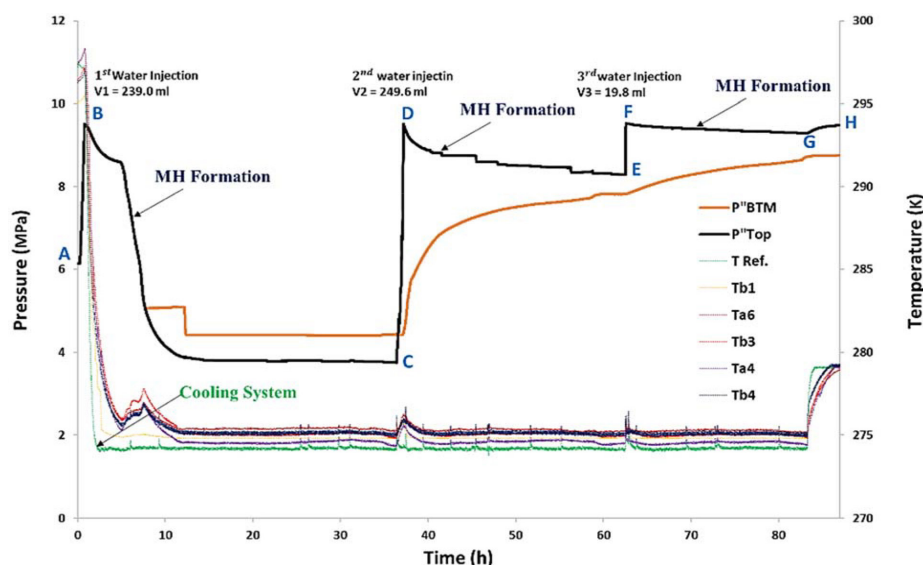
در MATLAB حل شود. بر این اساس اشباع فاز را می‌توان بر اساس کسر حجمی هر فاز در فضای منافذ تخمین زد.

$$S_i = \frac{V_i}{V_{\text{pore}}} = \frac{n_i \rho_i}{V_{\text{pore}}} \quad (6)$$

نتایج و بحث

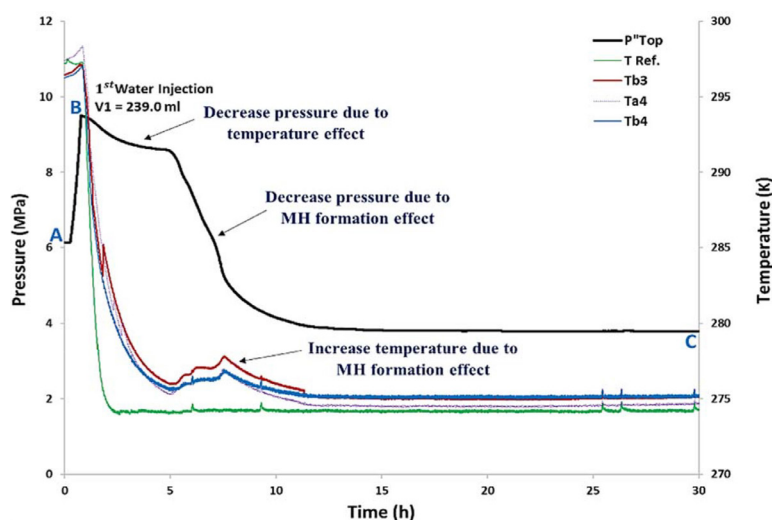
تکامل دما و فشار در طول فرایند تشکیل هیدرات متان

در شکل ۵ نمودار تغییرات 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 ۶/۰۳ MPa در دمای ۲۹۷ K شد. این فشار معادل ۱/۵۲۲ مول گاز متان می‌باشد (نقطه A در شکل ۵). در مرحله بعد، مقدار ۲۳۹ mL آب با نرخ ۱۰ ml/min توسط پمپ سرنگی تا رسیدن فشار راکتور به ۹/۵ 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 ۲۷۴/۲ K در دستور کار قرار داده شد. همزمان با شروع کاهش دما و خنک‌سازی



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

Fig. 5 Diagram of temperature and pressure evolution during methane hydrate formation with excess water approach for test sample MH2



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

Fig. 6 Diagram of temperature and pressure evolution in the first of water injection for test sample MH2.

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 ۳۶/۴ h به مقدار ۳/۷ MPa تقلیل یافته است (نقطه C در شکل ۵). در این شرایط، دمای تعادل هیدرات معادل ۲۷۷ می‌باشد که با توجه به بیشترین دمای ثبت شده توسط سنسورهای دمایی ($T_{a6} = 275 \text{ K}$)، در انتهای مرحله اول تشکیل هیدرات متان کماکان سیستم در شرایط پایداری هیدرات واقع شده است. مقدار گاز باقیمانده 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 دارد.

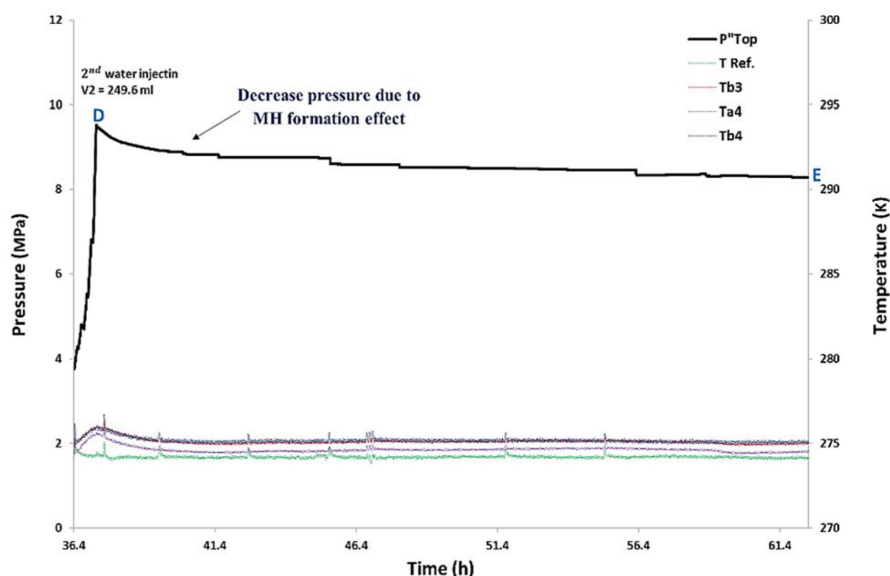
برای دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات و تبدیل گاز متان باقیمانده به هیدرات متان نیاز است فشار سیستم افزایش یابد. این کار با تزریق مجدد آب به درون راکتور انجام می‌شود. برای این منظور در مرحله دوم تشکیل هیدرات متان، مقدار ۲۴۹/۶ mL آب تا رسیدن به فشار اولیه ۹/۵ MPa تزریق شد (نقطه D در شکل ۵). قبل از شروع تزریق با توجه به دمای راکتور در انتهای مرحله اول، سیستم در

در این زمان دمای بیرون راکتور مقدار ۲۷۴/۲ K و دمای داخل راکتور در نقاط Tb3، Tb4 و Ta4 به ترتیب به مقدار ۲۷۷/۸، ۲۷۸/۶ و ۲۷۸/۵ رسیده است. با توجه به دمای تعادل هیدرات متان (۲۸۴) در فشار ۸/۷ 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 گرمای واکنش تشکیل هیدرات متان در زمان ۱/۷۹ h برای نمودار دمایی Tb3 (شکل ۶) مشاهده شد. در این زمان دما و فشار بلورساز به ترتیب ۲۸۳/۴ K و ۹/۱ MPa می‌باشد. با توجه به دمای تعادل هیدرات در فشار ۹/۱ MPa (۲۸۵/۵ 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 ۵/۵-۱۱ 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 (شکل ۶). لازم بذکر است تفاوت تغییرات

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 ۸/۲ MPa تقلیل یافته است (نقطه E در شکل ۵). دلیل این امر را می‌توان به کاهش تمایل گاز متان موجود در بلورساز جهت واکنش‌پذیری و همچنین در تماس نبودن آب و گاز در فضای احتمالی درون راکتور منتسب کرد.

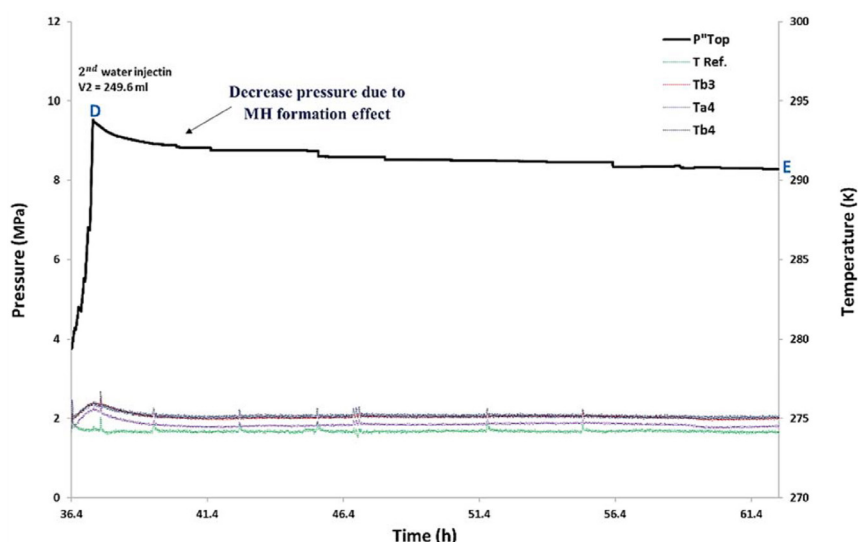
در مرحله سوم تزریق آب و برای دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات، مقدار ۱۹/۸ mL آب تا رسیدن به فشار اولیه ۹/۵ MPa مجدداً به درون راکتور تزریق شد (نقطه F در شکل ۵). در شکل ۸ نمودارهای تکامل دما و فشار در مرحله سوم تزریق آب (۶۲/۵ تا ۸۷ h) ارائه شده است. طبق روال قبل افزایش فشار، افزایش دمای راکتور را به همراه داشته است (شکل ۸ در بازه زمانی ۶۲/۵ تا ۶۲/۸ h). در این مرحله افزایش دمای کمتری به دلیل 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 پایدار هیدرات قرار دارد.

ناحیه پایداری هیدرات متان قرار داشته است. در شکل ۷ نمودارهای تکامل دما و فشار در مرحله دوم تزریق آب (۳۶/۴ تا ۶۲/۵ h) 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 h قابل مشاهده است (شکل ۷). بالاترین دمای ثبت شده در زمان ۳۷/۲ h توسط ترموکوپل Tb4 مقدار ۲۷۶ K می‌باشد. با توجه به دمای تعادل هیدرات در فشار ۹/۵ MPa (۲۸۶/۵ K)، مرحله دوم تزریق آب به‌طور کامل در ناحیه پایداری هیدرات قرار دارد. به منظور جلوگیری از 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 در نظر گرفته شد لذا افزایش دمای مشاهده شده در این مرحله تنها ناشی از تأثیرات 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



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

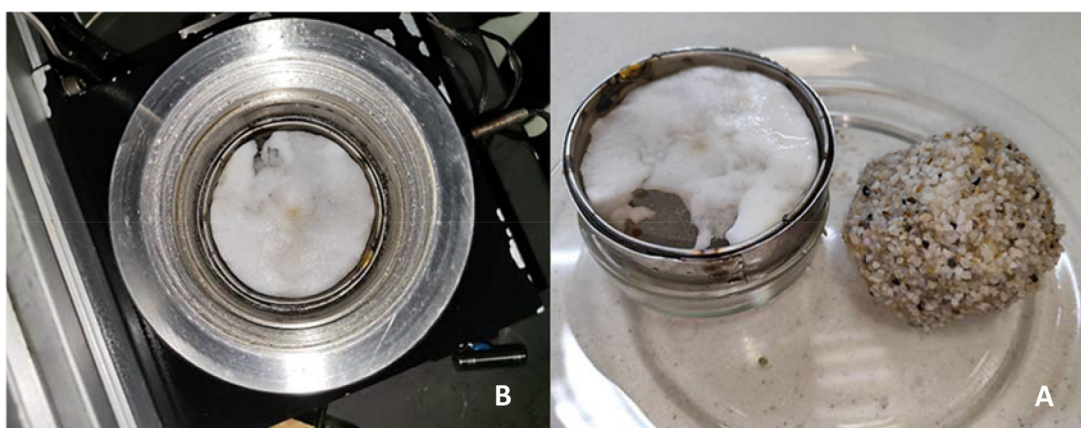
Fig. 7 Diagram of temperature and pressure evolution in the second of water injection for test sample MH2.



شکل ۸ نمودار تکامل دما و فشار در مرحله سوم تزریق آب برای نمونه آزمایش MH2.
Fig. 8 Diagram of temperature and pressure evolution in the third stage of water injection for test sample MH2.

H در شکل ۵ و بازه زمانی ۸۳/۲ تا ۸۷ h در شکل ۸ که متعاقباً فشار نهایی سیستم تا قبل از شروع فرایند تفکیک هیدرات متان به ۹/۴۷ MPa افزایش یافت و با انجام این کار تکمیل تشکیل هیدرات متان بطور کامل 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 بر گرفته مشاهده گردید (شکل ۹-ب).

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 به دلیل کاهش حجم متان مصرفی در این مرحله تشکیل هیدرات متان مشاهده شد (نرخ کاهش فشار ۰/۰۴۹۸ MPa/h در مرحله دوم و ۰/۰۱۴۴ MPa/h 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 شبیه سازی شرایط رسوبات دریای خزر [۳۰] دمای راکتور تا مقدار ۲۷۹/۲ K افزایش داده شد (نقطه



شکل ۹ الف) هیدرات تشکیل شده در زیر درپوش راکتور ب) هیدرات تشکیل شده درون ماسه‌های سیلیسی.
Fig. 9 Hydrate formation under the reactor cap(A) Hydrate formed within silica sands(B).

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_j) بر پایه محاسبات موازنه حجم منافذ در مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی، مشابه تحقیقات اخیر لینگا و همکاران [۲۸ و ۲۹] با در نظر گرفتن عدد هیدراتاسیون 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 زمانی است که نوسانات دمایی و فشاری سیستم در پایان هر مرحله تزریق آب به حداقل رسیده و محیط به‌طور کامل تثبیت شده است. بر این اساس برای نمونه MH2 کسر تبدیل گاز متان به هیدرات (X_{CH_4}) در مرحله اول تزریق آب ۶۳/۸٪، مرحله دوم ۲۰٪ و در مرحله سوم ۵/۱٪ به‌دست آمده است. برای این نمونه مقدار کسر تبدیل گاز متان در انتهای فرایند تشکیل هیدرات متان ۸۸/۹٪ محاسبه گردید (جدول ۱).

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

Table 1 Summary of the results of methane conversion fraction calculation in the three stage of water injection and final saturation of the phases.

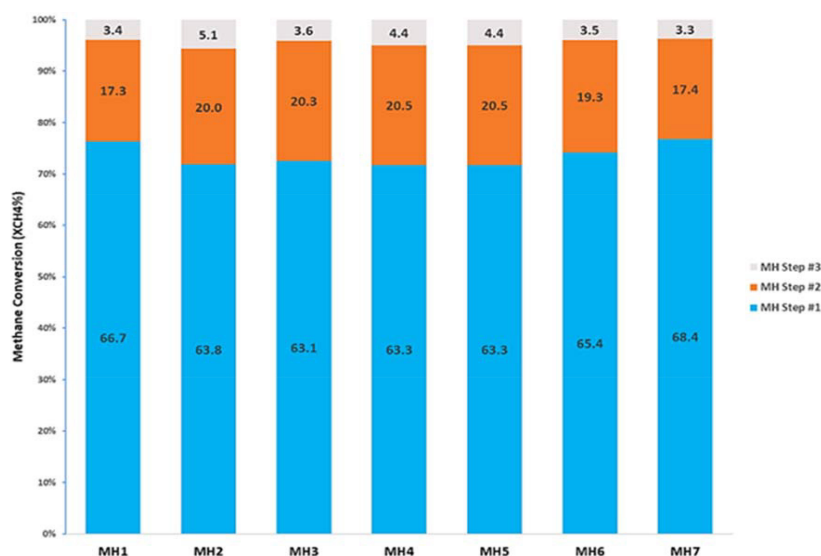
Exp. No.	% X_{CH_4} (Step#1)	% X_{CH_4} (Step#2)	% X_{CH_4} (Step#3)	S_H	S_A	S_G
MH1	66/7	17/3	3/4	32/4	63/7	3/9
MH2	36/8	20/0	5/1	32/7	64/3	3/0
MH3	1/63	20/3	3/6	32/0	63/9	4/1
MH4	36/3	20/5	4/4	32/3	64/0	3/7
MH5	36/3	19/3	4/4	32/4	64/1	3/5
MH6	56/4	19/3	3/5	32/4	63/3	4/3
MH7	64/8	17/4	3/3	32/9	64/1	3/0

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٪ به‌دست آمده است که در مقایسه با تحقیقات لینگا و همکاران (متوسط کسر تبدیل متان ۸۱/۵٪ برای نمونه‌های آزمایش) مقدار بیشتری حاصل شده است که این موضوع می‌تواند ناشی از تفاوت در دانه‌بندی ذرات سیلیسی و حجم فضای منافذ باشد. برای بررسی تاثیر زمان 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 h زمان انجام آزمایش (۲۳/۵ h اختلاف زمانی بین دو آزمایش) مقدار برابر ۸۸/۲٪ به‌دست آمده

است. با توجه به اینکه در این مطالعه برای تمامی نمونه‌های آزمایش، انجام محاسبات در زمان تثبیت دما و فشار صورت گرفته است لذا می‌توان عنوان کرد زمان در مقدار کسر تبدیل متان در این مطالعه تاثیرگذار 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 و ۱/۵۲ مول آب) به نسبت نمونه MH3 (به ترتیب ۱/۵۳ مول متان و ۵۰۳/۵ mL آب) بیشتر بوده است. انجام

مقدار آب تزریقی (۴۹۶/۲۸ mL) و مقدار کسر تبدیل متان ۸۷/۴٪ این توضیح داده می‌شود که حجم فضای منفذی در این نمونه کمتر از سایر نمونه‌ها بوده که دلیل آن اصلاح طراحی راکتور 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٪ می‌باشد و در مراحل دوم و سوم مقدار تبدیل متان به دلیل تغییر شرایط تماس سیالات و نیز تشکیل هیدرات ناهمگن بطور فزاینده‌ای دشوارتر شده است.

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 به طوری که هر چه مقدار آب بیشتری وارد سیستم گردد مقدار کسر تبدیل متان افزایش بیشتری خواهد یافت. لذا بر اساس نتایج موازنه حجم منافی، وجه تمایز کسر تبدیل متان در نمونه‌های MH3 و MH7 به مقدار آب اضافه بکار رفته در نمونه MH7 منتسب می‌شود. در تحلیل این موضوع از آنجا که تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل ماهیتی تصادفی و 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 گردد که این امر 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 بلورساز دارد. لازم به ذکر است برای تناقض پیش آمده برای نمونه MH1 با کمترین



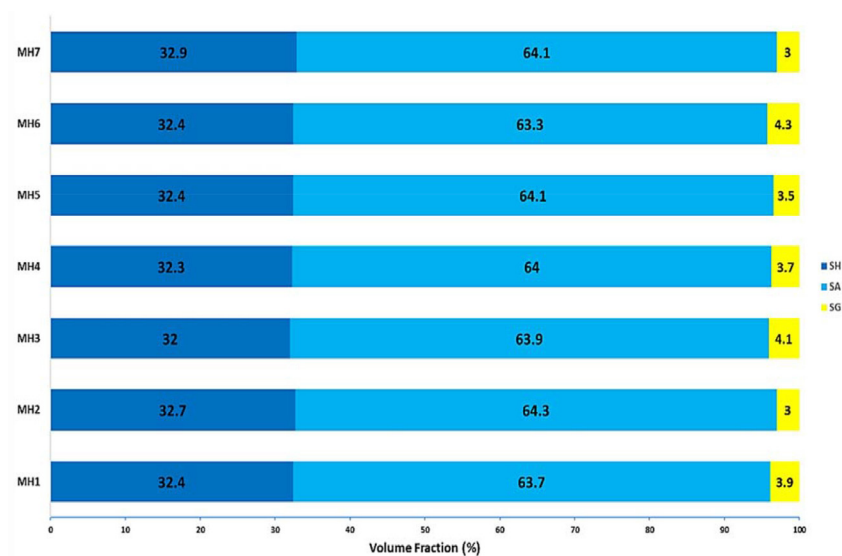
شکل ۱۰ تبدیل کسر متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی در مراحل مختلف تشکیل هیدرات متان.
Fig. 10 methane fraction conversion for laboratory samples at different stages of methane hydrate formation.

نمونه‌های آزمایش محقق گردید.

نتیجه‌گیری

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 بررسی شد. با استفاده از محاسبات موزانه حجمی، مقدار کسر تبدیل متان طی مراحل مختلف تشکیل هیدرات و نیز مقدار اشباع فازها در رسوبات حاوی هیدرات به دست آمد. 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 برای نمونه‌های آزمایشگاهی با شرایط ترمودینامیکی حاکم مطابقت خوبی 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 قابل بررسی است. برای نمونه‌های آزمایشگاهی این مطالعه، متوسط اشباع فاز هیدرات ۳۲/۵٪، فاز آب ۶۳/۹٪ و فاز گاز ۳/۶٪ و میانگین کسر تبدیل متان ۸۸/۲٪ به دست آمده است. بررسی ما نشان داد یکی از عوامل مهم کنترل کننده کسر تبدیل متان در نمونه‌های آزمایش، مقدار دسترسی فازهای گاز و آب و نوع توزیع فاز هیدرات در محیط رسوبی می‌باشد. همچنین، نتایج شبیه سازی شرایط دما و فشار نهایی هیدرات گازی تشکیل شده در آزمایش‌ها مطابقت خوبی با داده‌های میدانی موجود در مخازن هیدرات گازی دریایی دارد.

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 شد. این موضوع بخصوص در بخش تفکیک هیدرات بسیار حائز اهمیت می‌باشد که 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 فازها برای نمونه‌های آزمایش MH1-MH7 شامل؛ ۳۲/۴٪ اشباع هیدرات، ۶۴٪ اشباع آب و ۳/۶٪ اشباع گاز با مقدار انحراف ۱٪ به دست 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٪ به دست آمده است. همانطور که اشاره شد به کارگیری از آب بیشتر حین تشکیل هیدرات متان در نمونه MH7 مصرف بیشتر متان و درصد بیشتر فاز هیدرات راه به همراه داشته است. در این مطالعه از شرایط ترمودینامیکی مشابهی برای همه نمونه‌ها استفاده شده است. همچنین تفاوت بسیار اندکی در مقادیر متان و آب به کار رفته در نمونه‌ها وجود داشته است. تنها تفاوت نمونه‌های آزمایش در نوع جو رشدگی دانه‌بندی ماسه‌های سیلیسی است. در نهایت مقدار فشار نهایی هیدرات گازی در دمای شبیه‌سازی شده بستر دریا (۲۷۹/۲ K) بیشتر از ۹/۴ MPa به دست آمده است که مطابقت زیادی با مخازن هیدرات گازی در میادین دریایی دارد. در این مطالعه متناسب با دستگاه آزمایش طراحی شده و نوع دانه‌بندی ماسه‌های سیلیسی انتخابی، بیشترین مقدار اشباع فاز هیدرات (۳۲/۵٪) برای



شکل ۱۱ اشباع نهایی فازها پس از تشکیل هیدرات متان برای نمونه‌های آزمایشگاهی
Fig. 11 Final saturation of phases after methane hydrate formation for laboratory samples.

Φ : تخلخل
 Si: اشباع
 ρ : دانسیته (kg/m^3)
 P : فشار (mPa)
 T : دما (K)
 V : حجم (m^3)
 Z : ضریب تراکم‌پذیری

علائم و نشانه‌ها

ni: جزء مولی
 X_{ch4} : کسر مولی متان
 NH: عدد هیدراتاسیون
 H_2O : آب
 CO_2 : دی اکسید کربن
 CH_4 : متان
 V_{pore} : حجم فضای خالی

مراجع

- [1]. IEA (2019), World Energy Outlook; Paris
- [2]. Boswell, R., & Collett, T. S. (2011). Current perspectives on gas hydrate resources. Energy & environmental science, 4(4), 1206-1215.
- [3]. Jarrahan, A., & Nakhaee, A. (2019). Hydrate-liquid-vapor equilibrium condition of $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ system: Measurement and modeling. Fuel, 237, 769-774. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.017.
- [4]. Makogon YF(1997) Hydrates of hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company.
- [5]. Li, G., Moridis, G. J., 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(11), 6018-6033. doi.org/10.1021/ef100930m.
- [6]. Moridis, G. J., Kowalsky, M. B., & Pruess, K. (2007). Depressurization-induced gas production from class 1 hydrate deposits. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 10(05), 458-481.
- [7]. Moridis, G., & Collett, T. (2003). Strategies for gas production from hydrate accumulations under various geologic conditions.
- [8]. Fujii, T., Saeki, T., Kobayashi, T., Inamori, T., Hayashi, M., Takano, O., Takayama, T., Kawasaki, T., Nagakubo, S., Nakamizu, M. and Yokoi, K., (2008). May. Resource assessment of methane hydrate in the eastern Nankai Trough, Japan. In Offshore technology conference (pp. OTC-19310). OTC. doi.org/10.4043/19310-MS.
- [9]. Boswell R (2009). Is gas hydrate energy within reach? Science ;325:957.
- [10]. Chong, Z. R., Yang, S. H. B., Babu, P., Linga, P., & Li, X. S. (2016). Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. Applied energy, 162, 1633-1652. doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.061.
- [11]. Yin, Z., Chong, Z. R., Tan, H. K., & Linga, P. (2016). Review of gas hydrate dissociation kinetic models for energy recovery. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 35, 1362-1387. doi: 10.1016/j.jngse.2016.04.050.

- [12]. Moridis, G.J., Collett, T.S., Pooladi-Darvish, M., Hancock, S., Santamarina, C., Boswell, R., Kneafsey, T., Rutqvist, J., Kowalsky, M.B., Reagan, M.T. and Sloan, E.D., 2011. Challenges, uncertainties, and issues facing gas production from gas-hydrate deposits. *SPE reservoir evaluation & engineering*, 14(01), pp.76-112. doi.org/10.2118/131792-PA.
- [13]. Kneafsey, T. J., Tomutsa, L., Moridis, G. J., Seol, Y., Freifeld, B. M., Taylor, C. E., & Gupta, A. (2007). Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56(1-3), 108-126. doi: 10.1016/j.petrol.2006.02.002.
- [14]. Liu, C., Lu, H., Ye, Y., Ripmeester, J. A., & 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. doi.org/10.1021/ef800440s.
- [15]. Zhou, Y., Castaldi, M. J., & Yegulalp, T. M. (2009). Experimental investigation of methane gas production from methane hydrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(6), 3142-3149. doi.org/10.1021/ie801004z.
- [16]. Chong, Z. R., Pujar, G. A., Yang, M., & Linga, P. (2016). Methane hydrate formation in excess water simulating marine locations and the impact of thermal stimulation on energy recovery. *Applied Energy*, 177, 409-421. doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.077.
- [17]. Chong, Z. R., Zhao, J., Chan, J. H. R., Yin, Z., & Linga, P. (2018). Effect of horizontal wellbore on the production behavior from marine hydrate bearing sediment. *Applied Energy*, 214, 117-130. doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.072.
- [18]. Haligva, C., Linga, P., Ripmeester, J. A., & Englezos, P. (2010). Recovery of methane from a variable-volume bed of silica sand/hydrate by depressurization. *Energy & Fuels*, 24(5), 2947-2955. doi.org/10.1021/ef901220m.
- [19]. Ruffine, L. (2015). Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology. *Fuel*, 141, 173-184. doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.041.
- [20]. Li, B., Li, X. S., Li, G., Wang, Y., & Feng, J. C. (2014). Kinetic behaviors of methane hydrate formation in porous media in different hydrate deposits. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5464-5474. doi.org/10.1021/ie500580y.
- [21]. Priest, J. A., Rees, E. V., & Clayton, C. R. (2009). Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *Journal of geophysical research: solid earth*, 114(B11). doi.org/10.1029/2009JB006284.
- [22]. Spangenberg, E., Priegnitz, M., Heeschen, K. Gorelick S., & Schicks, J. M. (2015). Are laboratory-formed hydrate-bearing systems analogous to those in nature?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(2), 258-268. doi.org/10.1021/je5005609.
- [23]. Choi, J. H., Dai, S., Cha, J. H., Gorelick S. & Seol, Y. (2014). Laboratory formation of noncementing hydrates in sandy sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(4), 1648-1656. doi.org/10.1002/2014GC005287.
- [24]. Chong, Z. R., Yin, Z., Gorelick S., Tan, J. H. C., & Linga, P. (2017). Experimental investigations on energy recovery from water-saturated hydrate bearing sediments via depressurization approach. *Applied Energy*, 204, 1513-1525. doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.031.
- [25]. 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. doi: 10.1016/j.geoen.2025.213690.
- [26]. 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. doi: 10.22059/jchpe.2024.382100.1559.
- [27]. Schicks, J. M. (2022). Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase, department of geochemistry, GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany, *Geoscience of Germany, ChemTexts*, 8(2), 1-13. https://doi.org/10.1007/s40828-022-00164-3
- [28]. Yin, Z., Huang, L., & Linga, P. (2019). Effect of wellbore design on the production behaviour of methane hydrate-bearing sediments induced by depressurization. *Applied Energy*, 254, 113635. doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113635.
- [29]. Yin, Z., Wan, Q. C., Gao, Q., & Linga, P. (2020). Effect of pressure drawdown rate on the fluid production behaviour from methane hydrate-bearing sediments. *Applied energy*, 271, 115195. doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115195.
- [30]. Mansouri, F. S., & Zui, V. I. (2019). Geothermal field and geology of the Caspian Sea region. *Журнал Белорусского государственного университета. География. Геология*, (1), 104-118.