

مطالعه آزمایشگاهی تشکیل و تفکیک هیدرات متان در رسوبات سیلیسی با رویکرد فشارزدایی محدود

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

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

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: anakhaee@ut.ac.ir

چکیده

مقدار متان ذخیره شده در منابع جهانی هیدرات طبیعی بیش از دو برابر کل ذخایر جهانی متعارف نفت و گاز تخمین زده می‌شود اما ثابت شده بازیابی انرژی از این منبع بالقوه بسیار چالش برانگیز است. چالشهای اساسی تفکیک هیدراتهای گازی طی رویکردهای مختلف تاکنون به طور کامل درک نشده است. در این کار، بازیابی گاز متان، مشخصات تولید آب و پاسخهای حرارتی سیستم تحت رویکرد فشارزدایی با مقدار ۴.۶ MPa برای نمونه رسوبات سیلیسی حاوی هیدرات با اشباع هدفمند (SH:33%, SA:64%, SG:3%) و مقدار کسر تبدیل متان 89.2% در بلورساز یک لیتری و در دمای تشکیل ۲۷۹.۲ K بررسی شده است. در این مطالعه دریافتیم بازیابی انرژی تحت فشارزدایی اندک، تفکیک آهسته و گاهاً ناقص هیدرات متان و رفتار متناوب تولید آب و گاز را به همراه داشته است. یافته‌های این تحقیق نشان داد سنتیک تفکیک هیدرات متان در محیطهای رسوبی با دمای پایین و با رویکرد فشارزدایی اندک می‌تواند تحت تاثیر شرایط پایداری قرار گرفته بطوری که این موضوع نیز احتمال بروز اختلال در انتشار جبهه فشارزدایی را به همراه خواهد داشت. بدلیل فراهم آمدن امکان جداسازی سیالات حاصل از تفکیک هیدرات درون بلورساز حین فشارزدایی نزدیک به شرایط تعادل، مقدار آب به مراتب کمتری در ده ساعت اول تولید شده است. بررسی سنتیک تشکیل و تفکیک هیدرات متان و نیز مشخصات تولید سیالات در این مطالعه می‌تواند اطلاعات ارزشمندی برای تجزیه و تحلیل طولانی مدت اقتصادی و ارزیابی چرخه عمر تولید گاز از مخازن هیدرات را ارائه نماید.

واژه‌های کلیدی: بازیابی انرژی، هیدرات متان، سنتیک هیدرات، فشارزدایی، گاز و آب تولیدی

۱- مقدمه

هیدراتهای گاز طبیعی به همراه شیل‌های گازی به عنوان فراوانترین منابع انرژی غیرمتعارف زمین اخیراً وارد مرحله توسعه فنی شده‌اند که به عنوان فرصتهایی برای تولید انرژی و نیز انباشت گاز کربنیک مد نظر می‌باشند [1]. هیدراتها ترکیبات جامد و کریستالی شامل مولکولهای مهمان و مولکولهای آب به عنوان میزبان می‌باشند که مولکولهای میزبان قفسهایی را تشکیل داده و مولکولهای مهمان را محاصره می‌نمایند [2-4]. اکثریت قریب به اتفاق هیدراتها از متان (CH_4) تشکیل شده و سایر اجزای جزئی شامل اتان (C_2H_6)، پروپان (C_3H_8)، دی‌اکسیدکربن (CO_2) و غیره ناشی از منشاء طبیعی گاز

می‌باشند[5]. تخمین زده می‌شود که حدود ۳۰۰۰ هزار تریلیون متر مکعب گاز طبیعی در شرایط استاندارد در این ترکیبات و در مناطق منجمد و دریایی به دام افتاده باشند که به نوبه خود نشان دهنده یک منبع عظیم بالقوه سوخت فسیلی است[10-5]. این مقدار گاز بیش از دو برابر کل ذخایر نفت و گاز متعارف جهان می‌باشد[11]. یک پروژه تحقیقاتی با همکاری آژانس دولتی و مؤسسات تحقیقاتی در ژاپن نشان داد که مخازن هیدرات در نانکای تروک می‌تواند انرژی مورد نیاز کشور ژاپن را برای بیش از ده سال فراهم نماید بنابراین این مقدار منابع زیرزمینی برای کشورهایی که وابستگی بالایی به واردات انرژی دارند بسیار امیدوارکننده است[12]. به دلیل حجم بالای گاز ذخیره شده در این منابع طی دهه گذشته تولید گاز از هیدراتهای گازی تحقیقات و علاقه‌های زیادی را به خود جلب کرده است. از سال ۲۰۰۲ و در مقیاس میدانی، چندین آزمایش تولید در مخازن هیدراتهای ساحلی در آلاسکا، کانادا و چین انجام شده است[13-15]. در سالهای اخیر، آزمایشهای تولید میدان دریایی در چین و ژاپن انجام شد که هر دو با موفقیت گاز طبیعی را از مخازن هیدرات در بستر دریا تولید کردند[16-18]. در حالی که آزمایش میدانی پتانسیل بازیابی انرژی از ذخایر هیدرات را تأیید می‌کند اما بازیابی گاز با نرخ اقتصادی و پایدار از این تجمعات یک رویداد بسیار پیچیده بوده بطوری که تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله اشباع هیدرات، نفوذپذیری، فشار، دما، انتقال جرم و حرارت قرار خواهد داشت[19-27]. به عنوان نمونه در پروژه تحقیقاتی آزمایش فراساحلی تولید گاز از منابع دریایی هیدرات متان که برای اولین بار در جهان در سواحل شبه‌جزیره آتسومی و شیمای ژاپن انجام گرفت علیرغم تولید گاز در یک دوره ۶ روزه با نرخ حدود ۲۰,۰۰۰ مترمکعب در روز، به دلیل مشکل تولید زیاد شن متوقف گردید[18]. علاوه بر اینکه توسعه فناوریهای اکتشافی و تولیدی برای تشخیص و بازیابی تجمعات مختلف هیدراتها بسیار حائز اهمیت می‌باشد چالشهای عمده فنی در تحقق تولید اقتصادی طولانی مدت از منابع هیدرات گازی به دلیل نرخ تولید گاز نسبتاً کند، نرخ تولید غیر منتظره آب زیاد و در نهایت تولید کنترل نشده ماسه همچنان باقی مانده است[28]. این چالشها باعث گردیده بجای آزمایشات میدانی که مستقیم‌ترین روش برای مشخص شدن پاسخهای تولید از هیدراتهای طبیعی است بخش قابل توجهی از این تحقیقات شامل مطالعه دینامیکی تشکیل و تفکیک رسوبات حاوی هیدرات در آزمایشگاه و تحت شرایطی مشابه هیدراتهای طبیعی صورت گیرد[30-34, 5, 14]. تحریک حرارتی، فشار زدایی، استفاده از ممانعت‌کننده‌ها و تبادل گازی چهار روش پیشنهادی برای تجزیه هیدرات گازی و تولید متان در شرایط آزمایشگاهی است[11]. این روشها بر اساس مفهوم تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم رسوبات حاوی هیدرات گازی از منطقه پایدار استوار هستند[29]. بر اساس آزمایشات تولید میدانی و نتایج مدلسازی، فشار زدایی به دلیل بهره‌وری بالای انرژی، اقتصادی‌ترین و امیدوارکننده‌ترین روش محسوب می‌شود[35]. تحریک حرارتی که بعد از فشار زدایی برای تجزیه هیدرات گازی مطرح می‌باشد با تزریق آب داغ یا بخار به طور معمول بصورت موضعی اثر می‌گذارد که این امر با اتلاف انرژی زیادی همراه است[36]. آزمایشهای تولید میدانی گذشته امکان فنی تولید گاز از مخازن هیدرات بوسیله رویکرد فشار زدایی را ثابت کرده است. در جدول ۱ خلاصه آزمایشات میدانی و روشهای تولید برای بررسی امکان سنجی فنی بازیابی گاز متان از مخازن هیدرات در هر دو مکان مناطق منجمد و دریایی ارائه شده است[37, 38]. همانگونه که ملاحظه می‌شود تا به امروز بدلیل وجود چالشهای تولیدی، آزمایشات میدانی از تجمعات هیدرات گازی در مدت زمان کوتاهی انجام شده است. داده‌های میدانی به خوبی نشان می‌دهد نرخ تولید گاز با روشهای فشار زدایی بسیار بیشتر از رویکرد تحریک حرارتی است اما میزان تولید گاز با این روش هنوز به سطح اقتصادی مخازن گازی متعارف که در مقیاس $100,000 \text{ m}^3/\text{d}$ در نظر

گرفته می‌شوند نرسیده است [42]. به دلیل وجود مقدار زیادی از عدم قطعیت در طول آزمایش‌های تولید میدانی با روش فشار زدایی [13,37,40-41] این سوال در مورد چگونگی رفتار تجزیه هیدراتها در پاسخ به کاهش فشار همچنان موضوع مورد علاقه جامعه پژوهشی است [13]. عدم شناخت پارامترهای کلیدی معرف رفتار واقعی هیدراتها، محدود بودن آزمایشات میدانی و نیز هزینه بالای نمونه‌گیری مستقیم از مخازن هیدرات گازی و آشفته‌گی اجتناب ناپذیری ساختار آنها مطالعه تجمعات حاوی هیدرات تحت شرایط آزمایشگاهی را ضروری می‌کند [36].

جدول ۱: خلاصه‌ای آزمایشات میدانی بررسی امکان سنجی فنی بازیابی گاز متان از مخازن هیدرات [38]

Site	Time	Method	Production duration(day)	Cumulative production(m ³)	Average gas production rate(m ³ /day)
Mallik (Permafrost)	Mar 2002	Thermal Stimul.[39]	۵	۵۱۵	۱۰۳
	Apr 2007	Depressurization[13]	۱	۸۳۰	۸۳۰
	Mar 2008	Depressurization[13]	۵.۵	۱۳.۲۰۰	۲۴۰۰
Nankai Trough (Marine)	Jan 2013	Depressurization[37]	۶	۱۲۰.۰۰۰	۲۰.۰۰۰
	April 2017	Depressurization[40]	۱۲	۳۵.۰۰۰	۲۹۱۷
	June 2017	Depressurization[40]	۲۴	۲۰۰.۰۰۰	۸۳۳۳
Shenhu Area (Marine)	May 2017	Depressurization[41]	۶۰	۳۰۰.۰۰۰	۵۰۰۰

هدف از انجام این مطالعه بررسی سنتیک تشکیل و تجزیه هیدرات متان در محیط متخلخل و ارزیابی رفتار تولید از منبع حامل هیدراتها تحت رویکرد فشار زدایی می‌باشد. به منظور بررسی هر چه دقیقتر بازیابی انرژی از محیط حاوی هیدرات و تحلیل مناسبتر پاسخ‌های حرارتی سیستم در مرحله تفکیک هیدرات متان از فشار زدایی کم استفاده شده است. همچنین در این تحقیق برای دستیابی به اشباع مورد نظر در نمونه‌های آزمایشگاهی، از رویکرد آب اضافه که در کارهای اخیر محققان بکار گرفته شده استفاده خواهد شد. در مرحله تفکیک هیدرات با روش فشار زدایی، تأثیر کاهش فشار بر مشخصات تولید گاز و آب در حین تفکیک هیدرات متان بررسی خواهد شد. همچنین پاسخ‌های حرارتی سیستم بر رسوبات حاوی هیدرات هم در مرحله تشکیل و هم مرحله تفکیک هیدرات بررسی خواهد شد.

۲- بخش آزمایشگاهی

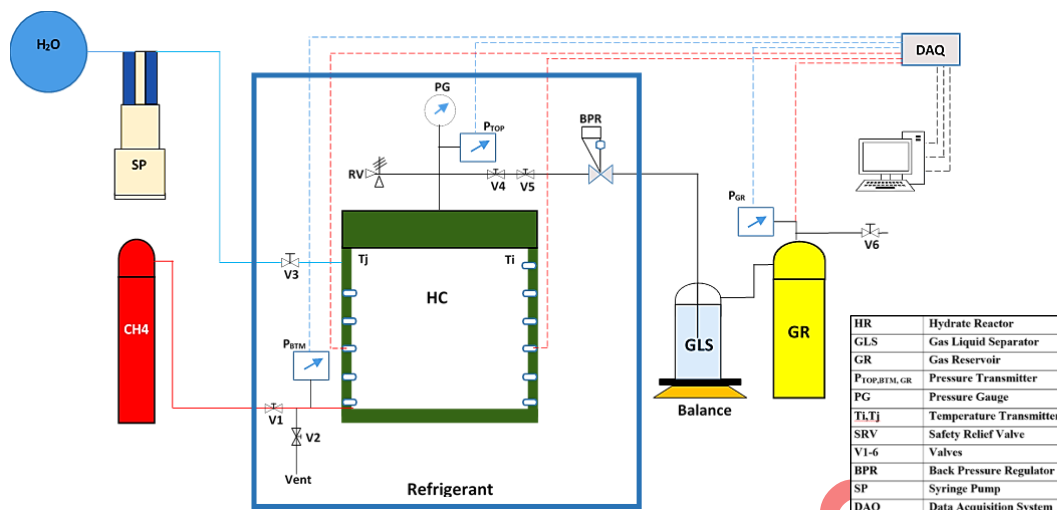
۲-۱ مواد آزمایشگاهی

در این مطالعه تشکیل هیدرات متان با حضور محیط متخلخل صورت خواهد گرفت. به همین منظور از ماسه‌های سلیسی برای شبیه سازی محیط متخلخل استفاده شده است. برای جلوگیری از انسداد خطوط و نیز عدم عبور از توری جانمایی شده درون بلورساز حین تفکیک هیدرات متان از ذرات سیلیسی با دانه بندی بزرگ (۱ تا ۲ میلیمتر) استفاده شد. همچنین با شستشوی ماسه‌های سیلیسی با اسید کلریدریک ۲۸ درصد خلوص آنها به بیشترین مقدار ممکن ارتقا یافت. وزن و حجم ماسه‌های سلیسی بکار رفته برای نمونه‌های آزمایش به ترتیب ۱۰۶۰ گرم و ۶۵۰ سانتی متر مکعب و تخلخل ۰.۳۴ محاسبه

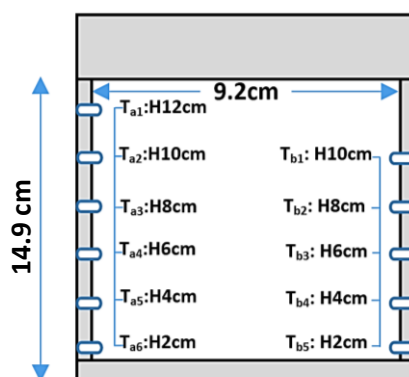
شده است. گاز متان با خلوص ۹۹.۹٪ و آب دیونیزه شده برای کاهش فعل و انفعالات ژئوشیمیایی ناشی از نمک‌های معدنی برای تشکیل هیدرات بکار رفته است.

۲-۲ دستگاه آزمایش

شکل ۱ نقشه دستگاه آزمایش بکار رفته برای فرایند تشکیل و تفکیک هیدرات متان را نشان می‌دهد. این دستگاه از دو بخش بلورساز و گیرنده تشکیل شده است. بلورساز شامل یک راکتور ثابت ۹۹۰ میلی لیتری از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ است. برای اندازه گیری دما بلورساز در مکانهای مختلف حین تشکیل و تفکیک هیدرات متان تعداد ۱۱ ترموکوپل ثابت نوع RTD با عدم قطعیت ۰.۱K روی بدنه این راکتور جانمایی شده است. در شکل ۲ شماتیک موقعیت قرارگیری ترموکوپل‌ها درون راکتور نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری 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 کنترل فشار جریانی حین تفکیک هیدرات با رویکرد فشار زدایی، یک شیر تنظیم کننده فشار برگشتی (BPR) در بالای بلورساز طراحی شده است که با تنظیم آن مقدار فشار جریانی در بخش پایین دست را می‌توان کنترل نمود. بخش گیرنده شامل یک جداکننده گاز و مایع (GLS) با حجم ۵۵۰ میلی لیتر و یک مخزن ذخیره گاز (GR) یک لیتری از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ می‌باشد. سیالات تولیدی حین فرایند تفکیک هیدرات ابتدا وارد جدا کننده می‌شوند. فاز گاز بدلیل دانسیته کمتر از قسمت بالای جدا کننده خارج و وارد مخزن ذخیره گاز می‌شود. برای اندازه گیری مقدار دقیق حجم گاز تولیدی، مخزن ذخیره به سومین فرستنده فشار نوع Rosemount SMART (مدل ۳۰۵۱S) و یک ترموکوپل مسی ثابت نوع RTD برای اندازه‌گیری دما تجهیز شده است. مقدار آب جمع آوری شده در جداکننده با استفاده از یک ترازوی اندازه‌گیری با دقت ۰/۰۱ gr وزن می‌شود. 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 و تفکیک هیدرات متان



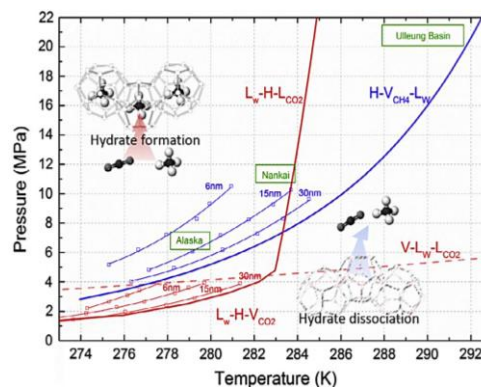
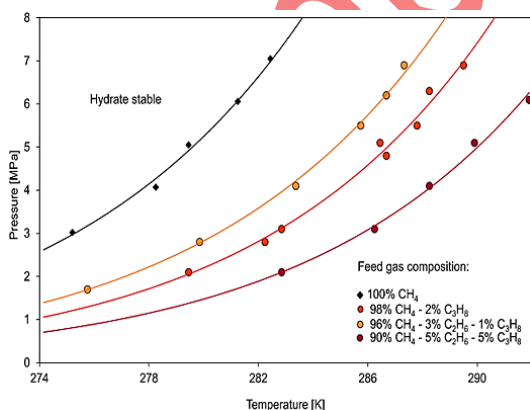
شکل ۲: شماتیک موقعیت ترموکوپل‌ها درون راکتور دستگاه آزمایشگاهی

۳- روش آزمایش

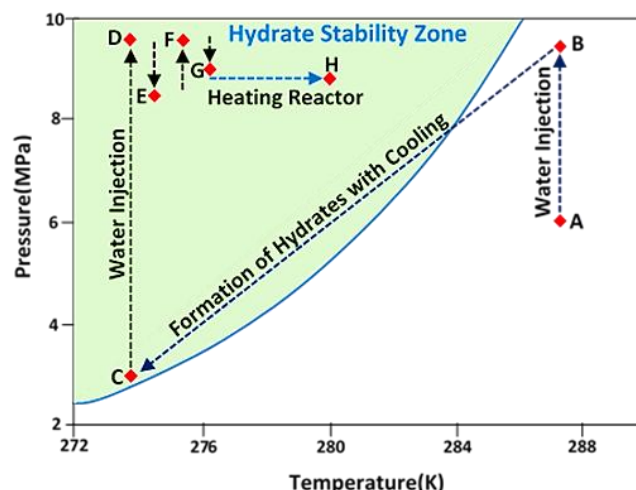
۳-۱ تشکیل هیدرات متان

تشکیل هیدرات گازی با شرایط دمایی و فشاری گره خورده است [29]. در شکل ۲ منحنی پایداری هیدرات گازهای متان و مونوکسید کربن که از طریق نرم افزار CSMgem محاسبه شده است نمایش داده شده است [2]. بر این اساس، منطقه ثبات فشار-دما هیدرات برای گازهای مختلف متفاوت است. همچنین با توجه به اهداف این مطالعه جهت تشکیل هیدرات متان، در شکل ۳ شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات برای خلوص متفاوت گاز متان نمایش داده شده است [44]. بر این اساس برای تشکیل تجمعات هیدرات در حضور متان با خلوص بالاتر شرایط دمای پایین و فشار بالاتری لازم است. در این مطالعه برای تشکیل هیدرات متان از رویکرد "آب اضافی" که در سالهای اخیر در مقیاس آزمایشگاهی معرفی شده استفاده شد [43, 45-48]. هدف از این کار دستیابی به اشباع مورد نظر در نمونه‌های آزمایشی و کاهش اثرات تشکیل هیدراتهای سیمانی می‌باشد [45, 47]. تحت یک رویکرد آب اضافی، ابتدا مقدار ثابت گاز به محیط متخلخل معرفی شده و پس از آن تزریق آب به درون سیستم که می‌تواند در چندین مرحله تکرار شود در دستور کار قرار می‌گیرد [45]. شکل ۵ روش آزمایشی تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی (تصاویر A → H) را نشان می‌دهد [5]. پس از آماده سازی دستگاه آزمایش، مقدار ۱۰۶۰ گرم ماسه‌های سیلیسی خشک درون راکتور ریخته و فشرده شد. سپس درپوش راکتور بسته و آزمایشات نشت

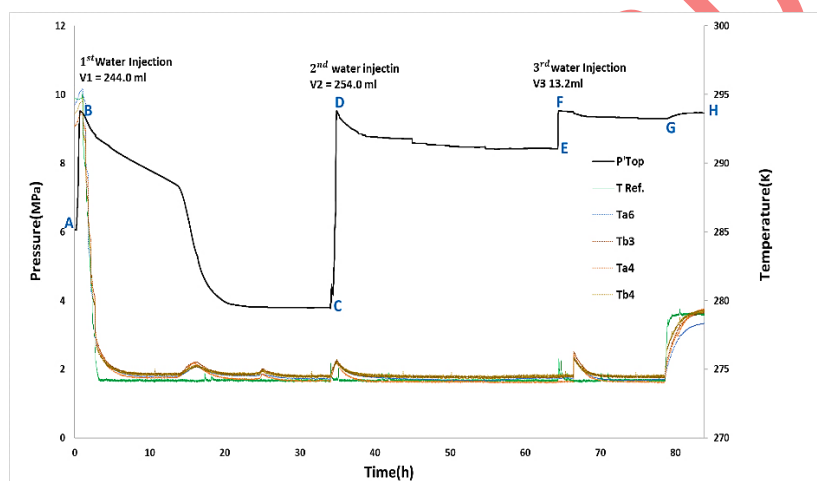
بندی توسط گاز نیتروژن بدقت انجام گرفت. جهت تخلیه هوا و گازهای اضافه درون سیستم، راکتور و بخش گیرنده طی سه مرحله با گاز متان و سپس با پمپ خلاء گازدایی گردید. این مراحل برای تمامی نمونه‌های آزمایشی انجام شده است. در شکل ۶ نمودار تکامل دما و فشار حین تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی برای نمونه آزمایش H_2 ارائه شده است. با باز کردن شیر V_1 گاز متان از طریق کپسول ذخیره وارد راکتور شده و فشار تا مقدار تعیین شده 6.3 MPa افزایش یافت (نقطه A در شکل ۶). پس از تثبیت گاز در دمای محیط 296 K ، در مرحله بعد ضمن بستن شیر V_1 و باز کردن شیر V_3 ، مقدار 244 میلی لیتر آب دیونیزه با نرخ 10 میلی لیتر در دقیقه توسط پمپ سرنگی تا رسیدن فشار راکتور به 9.5 MPa تزریق گردید سپس شیر V_3 بسته و اجازه داده شد سیستم در این شرایط تثبیت گردد (نقطه B در شکل ۶). با روشن کردن سیستم سرمایشی، مرحله کاهش دمای سیستم از 296 K به 274.2 K آغاز شد. با کاهش دما فشار راکتور نیز کاهش یافته بطوری که در انتهای این مرحله فشار سیستم به مقدار 3.6 MPa تقلیل یافته است. (نقطه C در شکل ۶). پس از به حداقل رسیدن نوسانات فشار راکتور و به منظور دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات، مرحله دوم تزریق آب با باز کردن مجدد شیر V_3 و تزریق مقدار 254 میلی لیتر آب تا رسیدن به فشار اولیه 9.5 MPa صورت گرفت (نقطه D در شکل ۶) و سپس شیر V_3 بسته شد. کاهش فشار راکتور ضمن ثابت بودن دما در این مرحله نیز ادامه داشته بطوری که در انتهای این مرحله فشار سیستم به مقدار 8.3 MPa تقلیل یافته است. (نقطه E در شکل ۶). در مرحله سوم تزریق آب و برای دستیابی به اشباع بیشتر فاز هیدرات، مقدار 13.2 میلی لیتر آب تا رسیدن به فشار اولیه 9.5 MPa مجدداً به درون راکتور تزریق شد (نقطه F در شکل ۶). پس از طی مرحله کاهش فشار و رسیدن سیستم به حالت پایدار، فشار راکتور به مقدار 9.2 MPa کاهش یافت (نقطه G در شکل ۶). در این مرحله و به منظور شبیه‌سازی شرایط هیدرات رسوبات دریایی، دمای راکتور تا مقدار 279.2 K افزایش داده شد که متعاقباً فشار نهایی سیستم نیز به مقدار 9.47 MPa افزایش یافت. با انجام این کار مراحل تشکیل هیدرات متان بطور کامل تحقق یافت.



شکل ۳: منحنی تعادل هیدرات متان و دی اکسید کربن [2] شکل ۴: منحنی تعادل هیدرات متان با خلوص مختلف [44]



شکل ۵: شماتیک مراحل تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی

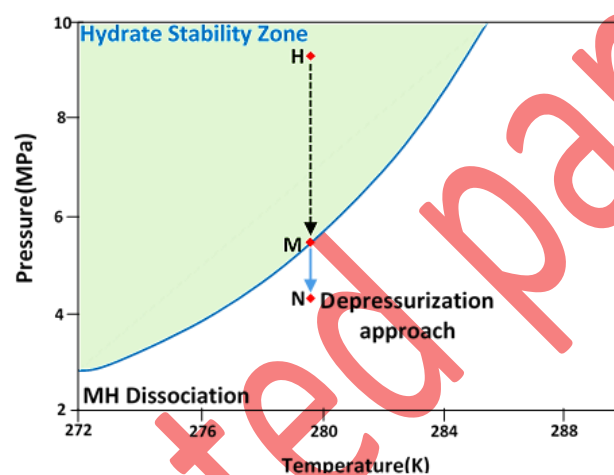


شکل ۶: نمودار تکامل دما و فشار حین تشکیل هیدرات متان با رویکرد آب اضافی برای نمونه آزمایش

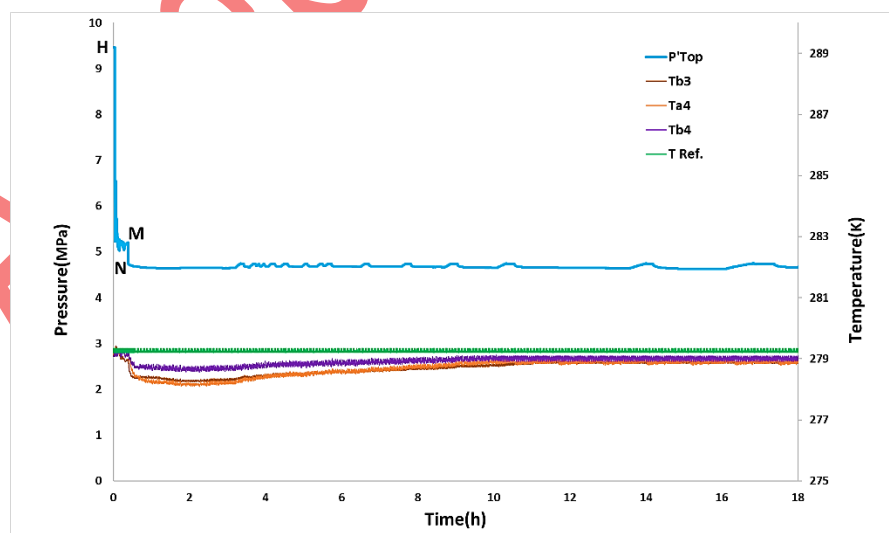
۳-۲ تفکیک هیدرات متان

قاعده کلی روشهای تفکیک هیدراتهای گازی، تغییر شرایط فشار و دمای مخزن به خارج از منطقه پایداری هیدرات و یا جابجایی منحنی تعادل هیدرات به دور از منطقه اصلی ثبات هیدرات می‌باشد [49]. این روشها بر اساس مفهوم تغییر شرایط ترمودینامیکی سیستم رسوبات حاوی هیدرات گازی از منطقه پایدار استوار می‌باشند [5]. بازیابی گاز از تجمعات حاوی هیدرات با روش فشار زدایی شامل اعمال افت فشار به تجمعات حاوی هیدرات و برهم زدن شرایط پایداری آنها به خارج از منطقه ثبات می‌باشد [38]. شکل ۷ شماتیک تفکیک هیدرات متان با روش فشار زدایی که در مطالعات اخیر محققان بکار گرفته شده را نشان می‌دهد [50]. بر این اساس و قبل از شروع تجزیه هیدرات، ابتدا فشار سیستم تا کمترین مقدار کاهش داده می‌شود بطوریکه هیدرات کماکان در منطقه پایدار قرار داشته باشد (نقطه M در شکل ۷). این کار با هدف تحلیل درست داده‌های مرحله تفکیک صورت می‌گیرد. از طریق شیر کنترل فشار برگشتی (BPR)، فشار راکتور حین تجزیه هیدرات تنظیم می‌گردد. با باز کردن شیرهای V4 و V5 بالای راکتور تجمعات حاوی هیدرات بلافاصله تحت فرایند فشار زدایی قرار

خواهند گرفت (نقطه N در شکل ۷). مقدار آب و گاز تولیدی از طرق جدا کننده و مخزن ذخیره اندازه گیری می‌شوند. آزمایش تفکیک تا زمانی که هیچ افزایش قابل توجهی در گاز و آب تولیدی در بخش گیرنده مشاهده نگردد ادامه می‌یابد. داده‌های دما و فشار بخش راکتور و گیرنده و نیز داده‌های تولید آب بدست آمده از ترازو در بازه زمانی انتخابی ثبت می‌گردد. در شکل ۸ نتایج تجزیه هیدرات متان نمونه آزمایش با فشار جریانی پایین دست ۴.۶MPa (BHP) ارائه شده است. بر این اساس ابتدا فشار راکتور از مقدار ۹.۴۷ MPa به ۵.۱۵MPa قبل از تفکیک هیدرات کاهش داده شد. در این نقطه و با باز کردن کامل شیر V4 و V5 ارتباط بین بخش راکتور و گیرنده برقرار شد و با اعمال افت فشار ثابت ۰.۵۵MPa توسط شیر کنترل فشار برگشتی تجزیه هیدرات با روش فشار زدایی آغاز شد. پس از گذشت ۱۹.۴ ساعت و با به حداقل رسیدن نوسانات پارامترهای اندازه گیری، مرحله تفکیک هیدرات متان تکمیل و سپس فشار راکتور ترخیص گردید.



شکل ۷: شماتیک مراحل تفکیک هیدرات متان با رویکرد فشار زدایی [50]



شکل ۸: نمودار تکامل دما و فشار بلورساز حین تجزیه هیدرات متان با رویکرد فشار زدایی (BHP:4.6 MPa)

۴-۱ نمودار تکامل دما و فشار حین تشکیل هیدرات متان

بر اساس نمودار تکامل فشار و دما در هنگام تشکیل هیدرات متان، پس از تزریق مرحله اول آب و خنک کردن بلورساز از ۲۹۶ K به ۲۷۴.۲ K (B تا C در شکل ۶)، سیستم با افت فشار ۵.۹ MPa طی زمان ۳۱ ساعت مواجه شده است. افت فشار زیاد به مصرف گاز درون بلورساز و تشکیل هیدرات متان منتسب می‌شود. بررسی نوسانات دمایی رسوبات در بازه‌های زمانی ساعت ۱۳.۷ تا ۱۷.۹ و ساعت ۲۴.۵ تا ۲۶ نشان داد ضمن ثابت بودن دمای محیط بیرونی بلورساز (T Ref.) دمای ترموکوپل‌ها در مکانهای مختلف بلورساز (Ta4, T6, Tb3, Tb4) با افزایش همراه شده است که این موضوع ناشی از گرمای آزاد شده حین تشکیل هیدرات متان می‌باشد. افت فشار زیاد نشان از مصرف بیشتر گاز و افزایش اشباع فاز هیدرات دارد مورد که در بکارگیری از رویکرد آب اضافی در برخی کارهای محققان نیز مشاهده شده است [31,34,50]. مقایسه فشار سیستم در انتهای مرحله اول تزریق (۳.۶ MPa و ۲۷۴.۲ K) با فشار تعادل هیدرات متان در این دما (۲.۸ MPa) نشان می‌دهد در پایان این مرحله، اشباع فازها در ناحیه پایداری هیدرات قرار دارد. برای مصرف گاز باقی مانده درون سیستم و اعمال انرژی بیشتر، مرحله دوم تزریق آب و تشکیل هیدرات با افزایش فشار بلورساز تا مقدار اولیه انجام گرفت (D تا E در شکل ۶). متناسب با افزایش فشار، دمای بلورساز ابتدا با افزایش و در ادامه با کاهش و رسیدن به مقدار اولیه قبل از تزریق همراه شده است. وجه تمایز مرحله دوم تزریق آب با مرحله قبل در این است که در این مرحله سیستم بطور کامل در حالت پایدار هیدرات قرار دارد. با مهیا بودن شرایط تشکیل هیدرات متان، افت فشار بلورساز پس از پایان تزریق شروع شده است. با گذشت زمان فشار بلورساز با مصرف گاز باقی مانده کاهش یافته که این موضوع نشان دهنده تبدیل متان به هیدرات است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد نرخ کاهش فشار در انتهای این مرحله (۰.۰۴۱ MPa/h) به نسبت مرحله اول (۰.۱۹ MPa/h) کمتر است. این موضوع بیانگر کاهش نرخ تبدیل هیدرات متان است. کاهش نرخ تبدیل هیدرات در مرحله دوم تزریق آب در نمونه‌های آزمایش لینگا و همکاران نیز مشاهده شده است [5,47,50]. کاهش رشد هیدرات متان با توجه به مهیا بودن شرایط تشکیل و اشباع بیشتر فاز آب در محیط متخلخل به در تماس نبودن آب و گاز در فضای احتمالی درون بلورساز و کاهش تمایل واکنش دهنده- گاز متان- نسبت داده می‌شود. همچنین در این مرحله بزرگی پیک‌های نوسانات افزایشی دمای ترموکوپل‌ها به نسبت مرحله قبل کاهش یافته است که این موضوع نیز موید کاهش نرخ تبدیل هیدرات متان است. با به حداقل رسیدن نوسانات فشار بلورساز (۱۵ KPa/h) و به منظور افزایش کسر مولی متان، مرحله سوم تزریق آب صورت گرفته است (F تا G در شکل ۶). حجم آب تزریق شده در این مرحله به نسبت دو مرحله قبل بسیار کمتر شده که دلیل آن به حداقل رسیدن مقدار گاز آزاد درون بلورساز و کاهش ظرفیت تراکم‌پذیری سیستم نسبت داده می‌شود. بر این اساس با تزریق مقدار ۱۳.۳ میلی لیتر آب، فشار بلورساز سریعاً از ۸.۳ MPa به ۹.۵ MPa افزایش یافته است. با شروع تشکیل هیدرات متان متعاقباً فشار بلورساز در این مرحله نیز کاهش یافته بطوری که نرخ کاهش فشار در این مرحله (۰.۰۲ MPa/h) به نسبت مراحل قبل به دلایلی که اشاره گردید کندتر شده است. در انتهای این مرحله و به منظور شبیه سازی رسوبات حاوی هیدرات بستر دریا، دمای رسوبات به آرامی تا ۲۷۹.۲ K (دمای آب بستر دریای خزر در عمق ۶۰۰ متری) افزایش یافت (نقطه H در شکل ۶). [54]. با این کار فرایند تکمیل هیدرات متان برای نمونه آزمایش تکمیل گردید. با انجام محاسبات موازنه حجمی منافذ مشابه تحقیقات اخیر لینگا و همکاران [53-5,50] و با در نظر گرفتن عدد هیدراسیون ۶، اشباع هدفمند محیط رسوبی برای این نمونه آزمایش شامل ۳۳٪ هیدرات، ۶۴٪ آب و ۳٪ گاز و همچنین تبدیل کسری متان (درصد متان تبدیل

شده به هیدراتها) برای این نمونه ۸۹.۲٪ بدست آمده است. با وجود مشترکات زیاد نمودار تکامل فشار-دما حین تشکیل هیدرات متان در این مطالعه با مجموعه تحقیقات لینگا و همکاران، اشباع کمتر هیدرات در این مطالعه به نسبت لینگا و همکاران (متوسط اشباع فاز هیدرات ۳۸-۴۰٪) یکی از جنبه‌های تمایز این تحقیق به شمار می‌آید بطوری که نتایج بدست آمده می‌تواند ارزیابی تولید گاز از مخازن با اشباع کمتر هیدرات را آشکار سازد. بدلیل انسداد فشارسنج پایینی در مرحله اول تشکیل هیدرات متان، در شکل ۶ فقط تغییرات فشار فشارسنج بالایی نمایش داده شده است. از طرف دیگر بزرگی پیک‌های دمایی ترموکوپل‌ها جانمایی شده در بخشهای مختلف بلورساز در مراحل سه گانه تشکیل هیدرات متان متفاوت می‌باشد. در شکل ۹ تصویر بدست آمده هیدرات متان تشکیل شده درون بلورساز در یک نمونه آزمایشی ارائه شده است. بعد از باز کردن درپوش بلورساز در این نمونه آزمایش، تجمع هیدرات در بخشهای مختلف رسوبات مشاهده شده است. از این موضوعات چنین استنباط می‌شود که شرایط تشکیل هیدرات متان در مکانهای مختلف بلورساز می‌تواند تا حد زیادی متفاوت باشد که این امر می‌تواند منجر به تشکیل غیرهمگن اشباع فاز هیدرات در بلورساز گردد. این موضوع می‌تواند در مطالعات آتی ما مورد بررسی قرار گیرد.



شکل ۹: تصویر هیدرات متان تشکیل شده درون بلورساز در یک نمونه آزمایش

۴-۲ مشخصات تولید آب و گاز طی رویکرد فشار زدایی

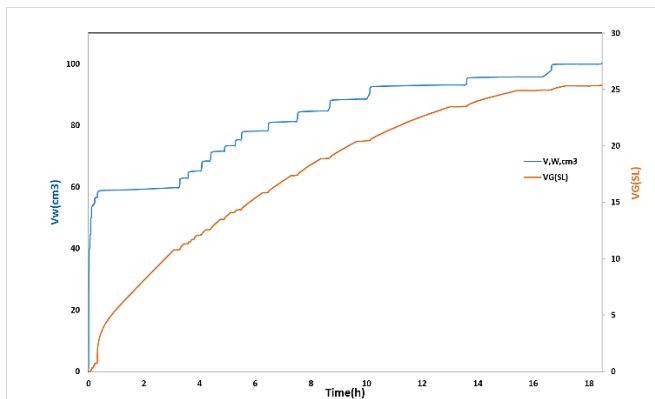
خلاصه یافته‌های بدست آمده از نمونه آزمایش حین تفکیک هیدرات متان در بخش گیرنده دستگاه آزمایشگاهی در شکل ۱۰ (الف تا د) نشان داده شده است. جهت بررسی هر چه دقیقتر بخش آغازین تجزیه هیدرات متان، بزرگنمایی مقدار تولید مقدار آب و گاز تولیدی و نیز نمودار تکامل فشار-دما بخش گیرنده در یک ساعت اول تفکیک نیز ارائه شده است. به منظور آنالیز دقیق داده‌های این مرحله که در نتیجه تفکیک هیدرات بدست آمده لازم است ابتدا فشار بلورساز تا کمترین مقدار قبل از شروع تفکیک کاهش یابد. با انجام این کار بخشی از سیالات درون بلورساز پیش از شروع فرایند تفکیک هیدرات در بخش گیرنده تولید می‌شوند. بر این اساس ابتدا فشار راکتور از مقدار ۹.۴۷ MPa به ۵.۱۵ MPa کاهش داده شد (نقطه M در شکل ۸). با توجه به فشار تعادل هیدرات متان در دمای ۲۷۹.۲ K (P_{eq}: 5.1 MPa)، در این مرحله بلورساز در شرایط تعادل هیدرات متان قرار داشته و می‌توان گفت عمده سیالات تولید شده در بخش گیرنده ناشی از آب و گاز آزاد می‌باشند. همانگونه که ملاحظه می‌گردد (شکل ۱۰ قسمت د و ج) در مرحله کاهش فشار و قبل از شروع تفکیک هیدرات

متان حجم بسیار زیاد آب (56.11 cm^3) و مقدار کمی گاز (1.2 SL) در بخش گیرنده تا زمان $t = 0.32 \text{ h}$ تولید شده است. این مقدار آب و گاز به ترتیب معادل ۵۶٪ کل حجم آب تولیدی و ۴.۷٪ کل گاز تولیدی در بخش گیرنده دستگاه را شامل می‌شود. از آنجا که بلورساز در شرایط پایدار هیدرات قرار دارد منشاء آب و گاز تولید شده در بخش گیرنده بیشتر مربوط به فازهای آزاد درون سیستم می‌باشند. ضمن کاهش فشار و نزدیک شدن به شرایط پایداری هیدرات ممکن است بخش بسیار کوچکی از سیالات تولیدی منتسب به تفکیک هیدرات متان نیز باشند اما با توجه به مقدار ناچیز تولید گاز قبل از شروع تفکیک، در این مطالعه فرض می‌شود تولیدات قبل از شروع تفکیک هیدرات منتسب به آب و گاز آزاد درون بلورساز می‌باشند. یافته‌های بدست آمده از حجم زیاد آب و مقدار کم گاز تولیدی در بخش گیرنده با اشباع بالای این فازها ($S_w=64\%$, $S_g=3\%$) در مرحله تشکیل هیدرات متان در بخش بلورساز همخوانی دارد. همچنین مقدار تولید اولیه کم گاز می‌تواند دلالت بر کسر تبدیل بالای متان ($X_{CH_4}=89.2\%$) به هیدرات برای این نمونه آزمایش باشد. مطابق با کارهای تجربی و شبیه سازهای مختلف، تولید آب آزاد در ابتدا تفکیک هیدرات منتسب به اشباع زیاد آن در مرحله تشکیل گزارش شده است [23,57]. تولید حجم زیاد آب در مرحله کاهش اولیه فشار تا نزدیک شرایط تعادل و قبل از شروع فرایند تفکیک هیدرات متان در تمامی نمونه‌های آزمایشی این تحقیق مشاهده شده است. این موضوع با نتایج Konno و همکاران [55,56] که تولید حجم بالای آب را گزارش کرده‌اند مطابقت داشته با این تفاوت که در مطالعه ما این تولید در مرحله قبل از تفکیک هیدرات متان حاصل شده اما در مطالعه ذکر شده مقدار زیاد آب تولید شده با شروع تفکیک هیدرات متان گزارش شده است. همچنین در این مطالعه مشاهده پیک بالاترین میزان تولید آب قبل از پیک تولید گاز با نتایج گزارش شده از بزرگترین واحد شبیه ساز هیدرات دنیا (۱۷۱۰ لیتری) توسط Konno و همکاران [55] مطابقت دارد با این تفاوت که در مطالعه ما پیک تولید آب قبل از شروع تفکیک هیدرات مشاهده شده است. در تحقیقات لینگا و همکاران تولید حجم بسیار زیاد آب در مرحله کاهش فشار و قبل از شروع تفکیک هیدرات متان ناشی از آب آزاد درون بلورساز گزارش شده است [5]. آنها گزارش کردند برای یک نمونه آزمایش (نمونه H_2) با اشباع هیدرات ۴۰٪، آب ۵۰٪ و گاز ۱۰٪ مقدار زیادی آب قبل از شروع تفکیک هیدرات در بخش گیرنده جمع‌آوری شده است. یافته‌های این بخش تحقیق نشان می‌دهد تولید غیر منتظره آب با حجم زیاد قبل از شروع فرایند تفکیک در مخازن هیدرات گازی با اشباع مشابه این مطالعه دور از انتظار نمی‌باشد. طرز انجام کار و دقت بکار گرفته شده و نیز نوع شیر کنترل فشار برگشتی و مقدار باز شدگی آن می‌تواند یافته‌های بدست آمده در بازه زمانی قبل از شروع تفکیک هیدرات را تحت تاثیر قرار دهد زیرا پیک تولید آب در یک بازه زمانی بسیار کوتاه و تقریباً بصورت آنی و در نزدیکترین شرایط به فشار تعادل رخ داده است.

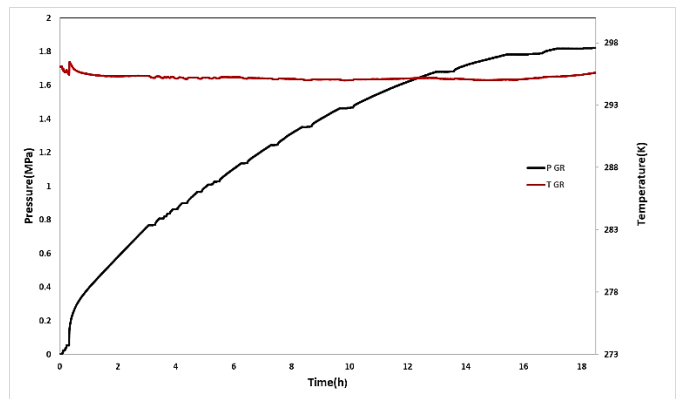
در پایان زمان $t=0.32 \text{ h}$ ، بلورساز از طریق شیر کنترل فشار برگشتی (BPR) بلافاصله تحت فرایند فشارزدایی تحت فشار پایین دست ۴.۶ MPa قرار گرفت. با شروع فرایند تفکیک هیدرات متان، فشار بخش گیرنده که معرف تولید گاز متان می‌باشد افزایش یافته است (شکل ۱۰-د). با توجه به تولید بخش زیادی از گاز آزاد درون بلورساز در مرحله قبل و حجم کم اشباع فاز گاز در مرحله تشکیل، بیشتر گاز تولید شده در این مرحله را می‌توان نتیجه تفکیک هیدرات متان دانست. همانطور که از شکل ۱۰-الف مشاهده می‌شود میزان تولید گاز متان درون بخش گیرنده در ساعات اول تفکیک هیدرات با شیب آرام در حال افزایش است. این موضوع بدلیل اعمال نیروی محرکه پایین حین رویکرد فشارزدایی می‌باشد. چنین مشاهده‌ای در راستای تعدادی از مطالعات آزمایشگاهی است [55,58,59]. نکته حائز اهمیت توقف تولید آب (با منشاء آزاد

یا ناشی از تفکیک هیدرات) با شروع تفکیک هیدرات متان در بازه زمانی $t=0.32h$ تا $t=3.2h$ و به مدت ۲.۸۸ ساعت ضمن تولید مستمر گاز است. پس از این زمان و تا آخر فرایند تفکیک هیدرات متان، تولید آب از رفتار تناوبی پیروی کرده است. مسطح شدن نمودار تولید آب در بازه‌های زمانی مختلف (پس از ساعت اول شروع تفکیک) در مطالعات لینگا و همکاران با حضور چاه عمودی در فشار ۴.۵ MPa گزارش شده است [52]. وجه تمایز این مطالعه بروز این پدیده همزمان با شروع تفکیک هیدرات متان و برای مدت زمان طولانی ۲.۸۸ ساعت می‌باشد. در تحلیل این مورد باید بیان کرد فشارزدایی با نرخ کم و نزدیک به تعادل، تفکیک آهسته و گاهاً ناقص هیدرات متان را به همراه دارد. این موضوع باعث شده فرصت کافی برای جداسازی و جابجا شدن آب و گاز آزاد شده حاصل از تفکیک هیدرات درون ستون بلورساز فراهم گردد بطوری که گاز بدلیل سبک بودن به طرف بالای بلورساز و آب بدلیل دانسیته بیشتر به سمت پایین بلورساز حرکت نماید. از طرف دیگر با شروع تفکیک هیدرات متان بدلیل اشباع بالای هیدرات، حجم زیادی گاز با قابلیت انبساط بالا ناشی از تفکیک آزاد خواهد شد. این عوامل می‌توانند دلیل تولید مستمر گاز از بالای بلورسازی و توقف تولید آب با شروع تفکیک هیدرات باشد. پس از زمان $t=3.2h$ و با پیشرفت بیشتر تفکیک هیدرات علاوه بر از سرگیری تولید آب، رفتار تولید گاز نیز حالت شبه تناوبی پیدا کرده است. این موضوع می‌تواند به پدیده‌های انتقال حرارت و تفکیک ناقص هیدرات متان بدلیل فشارزدایی با نرخ کم و نیز اشباع فاز غیرهمگن هیدرات منتسب گردد. در این مطالعه برای بررسی هر چه دقیقتر رفتار تولید آب و گاز از رسوبات حاوی هیدرات از نرخ فشارزدایی کم و نزدیک به فشار تعادل استفاده شده است. در شروع مرحله فشارزدایی بدلیل ایجاد شوک اولیه و همچنین وجود اشباع بالای هیدرات، سرعت شکست ساختار هیدرات زیاد بوده بطوری که فشار بلورساز مرتب در حال شارژ شدن و مقدار گاز تولیدی در بخش گیرنده بصورت مستمر افزایش یافته است. گرماگیر بودن تفکیک هیدرات متان و کاهش دمای رسوبات حاوی هیدرات تا نزدیک شرایط تعادل در نرخ‌های پایین فشارزدایی می‌تواند در فرایند تفکیک هیدرات اخلاص ایجاد نماید. بر این اساس دمای تعادل هیدرات متان در فشار ۴.۶ MPa مقدار ۲۷۸.۷ K بدست آمده است. با بررسی کمترین درجه حرارت به دست آمده حین تفکیک هیدرات متان در شکل ۸، مقدار کاهش دما برای ترموکوپل‌های Ta4 و Tb3 به میزان دمای تعادل می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد تفکیک هیدرات متان می‌تواند تحت تاثیر شرایط پایداری قرار گیرد. همچنین مشاهده کاهش دمای ترموکوپل‌ها در بخش‌های مختلف بلورساز حاکی از آن است که جبهه تفکیک هیدرات در کل نقاط اندازه‌گیری دما در راکتور گسترش یافته است. کاهش دمای بلورساز تا مقدار تعادل و همزمان فشارزدایی با نرخ پایین می‌تواند تجزیه ناقص هیدرات متان را به همراه داشته باشد. از طرف دیگر ناهمگونی اشباع هیدرات در محیط متخلخل می‌تواند مسیر حرکت جریان سیالات را تحت تاثیر قرار دهد. هرگونه اخلاص در فرایند تفکیک هیدرات متان منجر به عدم آزادسازی مناسب گاز و نهایتاً شارژ ناقص بلورساز و عدم توانایی غلبه بر فشار شیر کنترل فشار برگشتی خواهد شد. بر این اساس ضمن تولید گاز، فشار بلورساز در هر مرحله کاهش یافته که بدلیل اختلال پیش آمده در تفکیک هیدرات و عدم جبران گاز تولیدی به آب فرصت حرکت در مسیر تولید تا زمان جبران فشار بلورساز حین تفکیک بیشتر هیدرات داده شده است. با تفکیک بیشتر هیدرات و افزایش فشار بلورساز، گاز به سمت خروجی حرکت کرده که با توجه به سرعت حرکتی بالاتر مجدداً تولید آب متوقف شده است (شکل ۱۰). نزدیک شدن به شرایط پایداری هیدرات حین فشارزدایی تحت فشارهای ۴.۵ و ۵ مگاپاسکال و مشاهده دوره‌های تناوبی تولید آب در برخی مطالعات محققان مشاهده شده است [50,60]. وجه تمایز این مطالعه با تحقیقات فشارزدایی مشابه، مقدار دمای نهایی مرحله

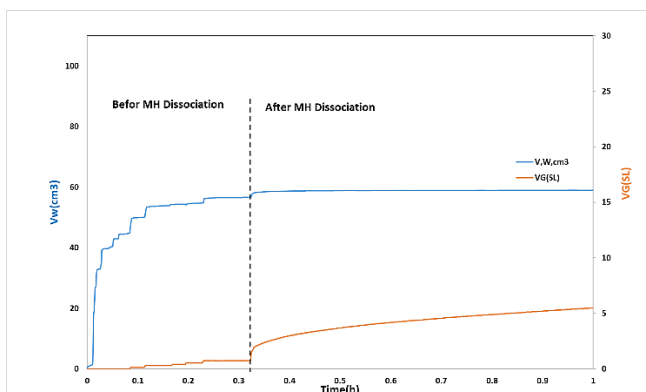
تشکیل هیدرات متان است. در مطالعات فشارزدایی تحت فشار پایین دست ۴.۵MPa، دمای تشکیل رسوبات حاوی هیدرات ۲۸۱.۵ K شبیه سازی شده که به نسبت دمای تشکیل هیدرات متان در مطالعه ما (۲۷۹.۲ K) دارای مقدار بالاتری است. بالا بودن دمای تشکیل هیدرات از این جهت تاثیرگذار است که حین تفکیک هیدرات متان، بدلیل مصرف گرمای معقول دمای بلورساز می تواند تا نزدیک شرایط تعادل هیدرات کاهش یابد اما در دمای پایین تر تشکیل هیدرات متان، مقدار کاهش دما در مرحله تفکیک هیدرات تحت فشارزدایی مشابه می تواند شرایط بلورساز را به شدت تحت تاثیر پایداری هیدرات قرار خواهد داد. مشاهدات رفتار تناوبی تولید آب و گاز در این مطالعه با دمای تشکیل هیدرات متان کمتر و فشارزدایی با نرخ پایین می تواند از یافته های این تحقیق تلقی گردد. با رسیدن به انتهای فرایند تفکیک هیدرات متان بدلیل نزدیک شدن دمای رسوبات درون بلورساز با محیط خارج (۲۷۹.۲ k)، پیک های فشاری بلورساز کمتر و دوره های تولید گاز طولانی تر شده است. این تبادل حرارتی تا حدودی اثرات انرژی گرماگیر تفکیک هیدرات متان را جبران نموده است. تفکیک هیدرات متان با رویکرد فشارزدایی در این نمونه آزمایش تا زمانی که هیچ افزایش قابل توجهی در مقدار گاز تولیدی (۱KPa/hr) و آب تولیدی (کمتر از ۰.۱gr/hr) مشاهده نشد ادامه یافت. پس از گذشت ۱۸.۴ ساعت از زمان شروع تفکیک هیدرات، مجموع گاز متان تولید شده 25.35 SL و مجموع آب تولیدی 100.1 g بدست آمده است. بر اساس یافته های لینگا و همکاران پس از ده ساعت از شروع تفکیک هیدرات، مقدار آب و گاز تولید شده به ترتیب ۲۰۰cm³ و ۱۸SL برای فشارزدایی ۴.۵MPa [60] و مقدار ۱۷۵cm³ و ۱۶SL برای فشارزدایی ۵MPa [50] گزارش شده است. در مقایسه با مقدار آب و گاز تولیدی در این بازه زمانی برای مطالعه ما (به ترتیب ۳۲.۶ cm³ و ۲۰.۴SL) مشاهده می شود مقدار گاز بیشتر و آب به مراتب کمتری بدست آمده است. نتایج تولید تجمعی آب و گاز این مطالعه با فشارزدایی تحت فشار ۴.۵MPa با حضور چاه عمودی که توسط لینگا و همکاران صورت گرفته است مطابقت دارد بطوری که پس از ده ساعت مقدار آب و گاز تولیدی حاصل از تفکیک هیدرات به ترتیب ۳۰cm³ و ۲۲SL توسط آنها گزارش شده است [52].



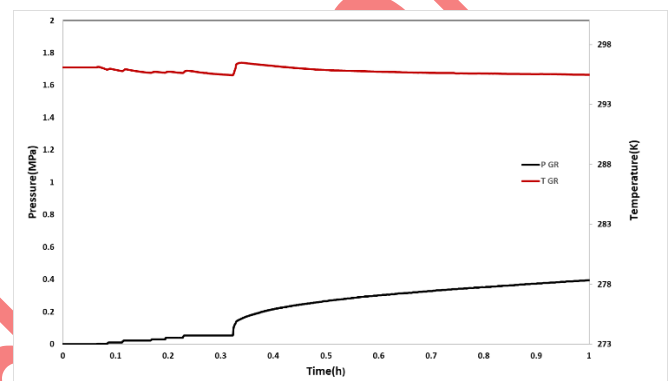
الف - مقدار تولید آب و گاز حین تجزیه هیدرات متان



ب- نمودار تکامل فشار - دما حین تجزیه هیدرات متان



ج - مقدار تولید آب و گاز در ساعت اول تجزیه هیدرات متان



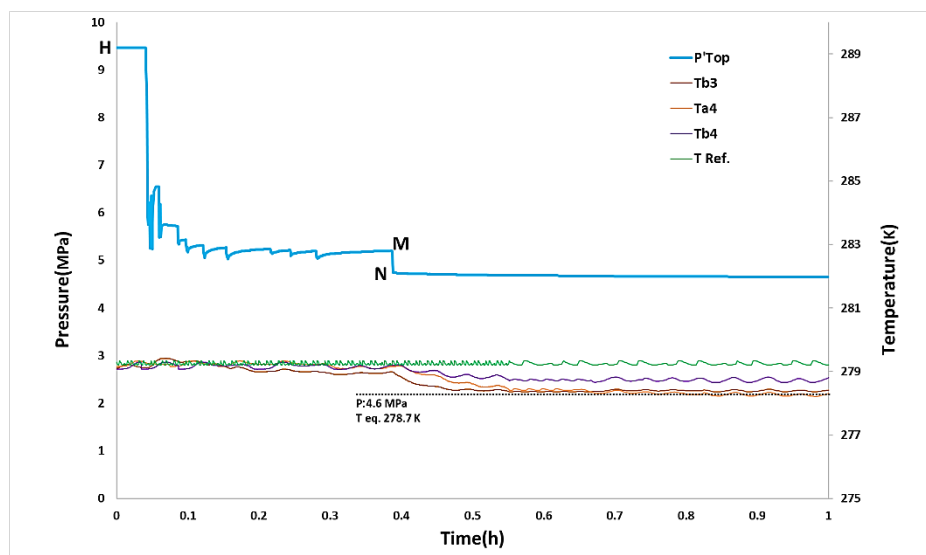
د- نمودار تکامل فشار - دما در ساعت اول تجزیه هیدرات متان

شکل ۱۰: خلاصه داده‌های تفکیک هیدرات متان نمونه آزمایش در بخش گیرنده

۳-۴ پاسخ‌های حرارتی حین تفکیک هیدرات

در شکل ۱۱ بزرگنمایی نمودار تکامل دما - فشار بلورساز در ساعت اول تفکیک هیدرات متان بر گرفته از شکل ۸ و برای بررسی دقیق‌تر پاسخ‌های حرارتی درون بلورساز ارائه شده است. به منظور مشاهده و مقایسه هر چه بهتر نوسانات دمایی درون بلورساز به جای ترسیم نمودار دمایی تمامی سنسورها، تنها نمودار دمایی سه ترموکوپل Ta4، Tb3 و Tb4 (موقعیت قرار گیری درون بلورساز در شکل ۲) به نمایش گذاشته شده است. برای بالا بردن دقت تحلیل‌ها و نیز مشاهده پدیده‌های احتمالی با شروع تفکیک هیدرات متان، داده‌های اندازه‌گیری تا زمان $t=0.58h$ در بازه ۲ ثانیه و بعد از این زمان تا انتهای فرایند تفکیک هیدرات در بازه ۱۰ ثانیه ثبت شده است. در مرحله کاهش فشار اولیه و تا قبل از شروع فرایند تفکیک (نقطه H تا M)، نوسانات دمایی درون بلورساز (تا زمان $t=0.39h$) خفیف بوده که این موضوع نشان دهنده ظرفیت پایین تراکم سیالات بدلیل اشباع کم فاز گاز می‌باشد. با شروع فرایند تفکیک هیدرات متان درجه حرارت در مکانهای مختلف بلورساز (Tb3, Tb4, Ta4) به دلیل مصرف گرما معقول برای تفکیک هیدرات سریعاً کاهش یافته است. بر این اساس کمترین مقدار دمایی ثبت شده پس از ده دقیقه از شروع تفکیک هیدرات متان (در زمان $t=0.49h$) به ترتیب Tb3: 278.6K و Ta4: 278.7K و Tb4: 278.9K ثبت شده است. لازم بذکر است در تمام مدت تفکیک هیدرات متان، نوسانات دمایی محیط اطراف بلور ساز (T Ref.) بدلیل یکنواختی جریان هوای سرد سیستم سرمایشی دستگاه آزمایش بسیار جزئی بوده و دمایی تقریبی 279.2

K ثبت شده است. وجود اختلاف دما در بخش‌های مختلف بلورساز حین تفکیک هیدرات می‌تواند به توزیع غیر یکنواخت فازها منتسب شود موضوعی که در تحقیقات لینگا و همکاران در بلورساز یک لیتری [50-53] و نیز توسط Heeschen در نمونه هیدرات ۲۱۰ لیتری به آن اشاره شده است [61]. بر این اساس در نقاط با مقدار موضعی هیدرات بیشتر، گرمای زیادتری در مقایسه با مکانهایی که میزان هیدرات کمتری وجود دارد مصرف شده و در نتیجه کاهش دمای بیشتری در این نقاط مشاهده شده است. نمودار نوسانات نمودار Tb3 و Ta4 در طول فرایند فشارزدایی بسیار مشابه و نزدیک به هم می‌باشند. این در حالی است که نمودار ترموکوپل Tb4 دمای بالاتری را در طول فرایند تفکیک هیدرات متان ثبت نموده است. با مشاهده جانمایی مکان ترموکوپل‌ها در شکل ۲ می‌توان دریافت مکان ترموکوپل‌های Tb3 و Ta4 در قسمت میانی بلورساز و دقیقاً مقابل یکدیگر و در ارتفاع مشابه از کف قرار دارند این در حالی است که مکان ترموکوپل Tb4 کمی پایین‌تر و نزدیک به کف بلورساز قرار دارد. همچنین با گذشت زمان نمودار Tb4 به نسبت Tb3 دماهای پایین‌تری ثبت نموده که این موضوع نیز می‌تواند موید وجود مقدار بیشتر هیدرات موضعی در این بخش بلورساز باشد. با توجه به نمودار پایداری (شکل ۴)، فشار تعادل هیدرات متان در دمای Tb3: 278.6 K مقدار $P_{eq}: 4.6 \text{ MPa}$ بدست خواهد آمد که با توجه به مقدار فشارزدایی ۴.۶ MPa در این نمونه آزمایش می‌توان گفت تفکیک هیدرات متان در این بخش بلورساز تحت تاثیر منطقه پایدار هیدرات قرار داشته است. در مطالعه مشابه لینگا و همکاران تحت فشار زدایی ۴.۵ MPa، با شروع فرایند تفکیک هیدرات و هنگامی که فشار رسوبات از ۶ به ۴.۵ مگاپاسکال کاهش یافته است دما در نقاط مختلف بلورساز یک لیتری در زمان $t=0.27 \text{ h}$ به K ۲۷۸.۶ کاهش یافته است که این دما نزدیک به دمای تعادل هیدرات متان گزارش شده است [60]. مشاهدات کاهش دما حین تفکیک هیدرات متان در نقاط مختلف نشان می‌دهد جبهه تفکیک هیدرات در سراسر بلورساز گسترش یافته است. مشاهدات پیک‌های شدید کاهش دما در بسیاری از مطالعات فشارزدایی با نرخ بالا گزارش شده است بطوری که گاهی نیز می‌تواند منجر به یخ زدگی آب حین تفکیک هیدرات گردد [62, 63]. همچنین این یافته‌ها نشان می‌دهد مدت زمان رسیدن به حداقل دما در فشار زدایی با نرخ بالا بسیار کمتر خواهد بود که این موضوع اشاره به سریع‌تر بودن انتشار جبهه فشارزدایی در سراسر رسوبات در فشار ته چاهی پایین‌تر دارد. در این مطالعه بدلیل فشارزدایی اندک، پیک کاهش دما با شیب ملایم‌تر و در بازه زمانی طولانی‌تری به نسبت فشارزدایی با نرخ بالا مشاهده شده است. در ادامه و ضمن پیشرفت فرایند تفکیک، در زمان $t=2.5 \text{ h}$ (۲.۱ ساعت پس از شروع فرایند تفکیک هیدرات) درجه حرارت در سراسر رسوب به دلیل انتقال حرارت از محیط اطراف (دمای ثابت محیط اطراف K ۲۷۹.۲) به آرامی روند افزایشی را نشان می‌دهد (شکل ۸). نرخ انتقال حرارت به خصوصیات حرارتی کامپوزیت رسوب، گرادیان دما و انتقال حرارت همرفتی جریان سیال وابسته است [55, 59, 64-66]. همچنین محدود شدن فرایند انتقال حرارت حین تفکیک هیدرات برای رسوبات با نفوذ پذیری زیاد به طور گسترده گزارش شده است [64-66]. وجود گرادیان دمای خفیف بین محیط رسوبی داخل با محیط اطراف بلورساز و بکارگیری از ذرات سیلیسی با دانه بندی بزرگ در این نمونه آزمایش سرعت انتقال حرارت را محدود کرده بطوری که دمای ترموکوپل‌ها پس از گذشت مدت زمان طولانی شروع به افزایش نموده است. با گذشت زمان نرخ افزایش دمای ترموکوپل‌ها ناشی از تبادل حرارتی کاهش یافته بطوری که به دمای محیط بیرونی نزدیک شده است. افزایش دمای رسوبات حاوی هیدرات به افزایش سرعت تفکیک طی رویکرد فشار زدایی کمک خواهد کرد.



شکل ۱۱: پاسخ حرارتی بلورسازی طی ساعت اول تفکیک هیدرات با رویکرد فشارزدایی (BHP: 4.6 MPa)

۵- نتیجه گیری

در این مطالعه سنتیک تشکیل هیدرات متان در محیط متخلخل سیلیسی با رویکرد آب اضافی تشریح شده است. اشباع هدفمند محیط رسوبی برای نمونه‌های آزمایش پس از سه مرحله تزریق آب در محدوده ۳۳٪ هیدرات، ۶۴٪ آب و ۳٪ گاز و همچنین تبدیل کسری متان ۸۹.۲٪ با استفاده از محاسبات موازنه حجم منافذ بدست آمده است. به منظور شبیه‌سازی نمونه رسوبات دریایی حاوی هیدرات و تهیه نمونه‌هایی با بیشترین تشابه در شرایط آزمایشگاهی، شرایط ترمودینامیکی این مناطق جهت تشکیل هیدرات متان اعمال شده است. در مرحله تفکیک هیدرات متان با رویکرد فشارزدایی و به منظور بررسی هر چه دقیقتر بازیابی انرژی از محیط حاوی هیدرات و تحلیل مناسبتر پاسخ‌های حرارتی سیستم از نرخ پایین فشارزدایی ۴.۶ MPa استفاده شده است. مشخصات تولید آب و گاز از رسوبات حاوی هیدرات متان مورد بررسی قرار گرفت. جدای از نتایج شهودی تفکیک هیدرات متان با رویکرد فشارزدایی، دریافتیم بازیابی انرژی تحت فشارزدایی اندک، تفکیک آهسته و گاهاً ناقص هیدرات متان و تولیدات متناوب آب و گاز را به همراه داشته است. همچنین دریافتیم سنتیک تفکیک هیدرات متان در محیط‌های رسوبی با دمای پایین می‌تواند تحت تاثیر شرایط پایداری هیدرات قرار گرفته بطوری که این موضوع احتمال بروز اخلاص در انتشار جبهه فشارزدایی را به همراه خواهد داشت. یافته‌های این مطالعه نشان داد در فشارزدایی نزدیک به شرایط تعادل مقدار آب به مراتب کمتری در ده ساعت اول تفکیک بدلیل فراهم آمدن فرصت جداسازی سیالات حاصل از تفکیک تولید شده است. همچنین نتایج تولید تجمعی آب و گاز این مطالعه با فشارزدایی تحت فشار ۴.۵ MPa با حضور چاه عمودی مطابقت داشته است. نتایج این مطالعه اهمیت انتخاب سناریوی بهینه فشارزدایی با توجه به شرایط اولیه رسوبات حاوی هیدرات را نشان می‌دهد. همچنین یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد تولید غیر منتظره آب با حجم زیاد قبل از شروع فرایند تفکیک در مخازن هیدرات گازی با اشباع مشابه و یا حین انجام عملیات حفاری در این منابع دور از انتظار نمی‌باشد. بررسی سنتیک تشکیل و تفکیک هیدرات متان و نیز مشخصات تولید سیالات در این مطالعه می‌تواند اطلاعات ارزشمندی برای تجزیه و تحلیل طولانی مدت اقتصادی و ارزیابی چرخه عمر تولید گاز از مخازن هیدرات

را فراهم نماید. تدوین استراتژی تولید تحت رویکردهای مختلف فشارزدایی که تولید آب را به حداقل و تولید گاز را به حداکثر می‌رساند و نیز تاثیر افزودنی‌های مختلف بر سنتیک تشکیل هیدرات گازی به منظور شبیه سازی شرایط بسترهای دریایی در مطالعات آزمایشگاهی آینده ضروری است.

فهرست علائم اختصاری

واحد در سیستم متریک SI	مفهوم	نشانه
MPa	فشار	P
MPa	فشار بالا و پایین بلورساز	P_{BOT} و P_{TOP}
MPa	فشار مخزن ذخیره گاز	P_{GR}
MPa	فشار نهایی تولید	BHP
K	دما	T
K	دمای نقطه‌ای بلورساز	T_B و T_A
K	دمای مخزن ذخیره گاز	T_{GR}
(cm ³)	حجم	V
(cm ³)	حجم بلورساز	V_{CR}
(cm ³)	حجم بخش گیرنده	V_{GR}
(cm ³)	حجم منفذی	V_{Pore}
(cm ³)	حجم گاز تولیدی در شرایط استاندارد	$V_{A,GR}$
(SL)	حجم گاز تولیدی در شرایط استاندارد	$V_{m,GR}$
mol	مول آب	n_{H_2O}
mol	مول گاز متان	n_{CH_4}
(-)	اشباع فاز هیدرات	S_H
(-)	اشباع فاز آب	S_A
(-)	اشباع فاز گاز	S_G
(-)	کسر تبدیل مولی متان	X_{CH_4}
(-)	عدد هیدراتاسیون	N_{hyd}

References

- [1] Englezos P (1993) Clathrate hydrates. Ind Eng Chem Res;32:1251–74.
- [2] Sloan ED, Koh CA (2008) Clathrate hydrates of natural gases. CRC Press Llc
- [3] Hiratsuka M, Ohmura R, Sum AK, Alavi S, Yasuoka K (2015) A molecular dynamics study of guest-host hydrogen bonding in alcohol clathrate hydrates. Phys Chem Chem Phys;17:12639–47.
- [4] Alavi S, Udachin K, Ripmeester JA (2010) Effect of guest-host hydrogen bonding on the structures and properties of clathrate hydrates. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany);16:101725.
- [5] 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.
- [6] Guan J, Liang D, Wu N, Fan S (2009) The methane hydrate formation and the resource estimate resulting from free gas migration in seeping seafloor hydrate stability zone. J Asian Earth Sci;36:277–88.
- [7] Liu C, Meng Q, He X, Li C, Ye Y, Zhang G (2015) Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth basin in South China Sea. Mar Pet Geol 2015;61:14–21.

- [8] Tomaru H, Fehn U, Lu Z, Matsumoto R (2007) Halogen systematics in the Mallik 5L-38 gas hydrate production research well, Northwest Territories, Canada: implications for the origin of gas hydrates under terrestrial permafrost conditions. *Appl Geochem*;22:656–75.
- [9] Muramatsu Y, Doi T, Tomaru H, Fehn U, Takeuchi R, Matsumoto R (2007) Halogen concentrations in pore waters and sediments of the Nankai Trough, Japan: implications for the origin of gas hydrates. *Appl Geochem*;22:534–56.
- [10] Hovland M, Gallagher JW, Clennell MB, Lekvam K (1997) Gas hydrate and free gas volumes in marine sediments: example from the Niger Delta front. *Mar Pet Geol*;14:245–55.
- [11] Makogon YF (1997) Hydrates of hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Publishing Company
- [12] Yamamoto K, Tenma N, Abe M (2020) Methane hydrate resource development: Approach of the MH21 research consortium, objectives and research issues. JpGU-AGU Joint Meeting
- [13] Kurihara M, Sato A, Funatsu K, Ouchi H, Yamamoto K, Numasawa M (2010) Analysis of production data for 2007/2008 Mallik gas hydrate production tests in Canada. Beijing, China: Society of Petroleum Engineers;
- [14] Anderson B, Boswell R, Collett T, Farrell H, Ohtsuki S, White M (2014) Review of the findings of the Igmik Sikumi CO₂-CH₄ Gas Hydrate Exchange Field Trial. 8th International Conference on Gas Hydrates. Beijing, China
- [15] Sun Y, Li B, Guo W, Lü X, Zhang Y, Li K (2014) Comparative analysis of the production trial and numerical simulations of gas production from multilayer hydrate deposits in the Qilian Mountain permafrost. *J Nat Gas Sci Eng*;21:456–66.
- [16] Xin Z (2017) China wraps up combustible ice mining trial, setting world records. *Xinhua*. Guangzhou, 09 July
- [17] ANRE (2017) Second offshore methane hydrate production test finishes. Agency for Natural Resource and Energy: Ministry of Economy, Trade and Industry News Release
- [18] Yamamoto K, Terao Y, Fujii T, Ikawa T, Seki M, Matsuzawa M (2014) Operational overview of the first offshore production test of methane hydrates in the Eastern Nankai Trough. Offshore Technology Conference. Houston, Texas
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Zhou Y, Castaldi M, Yegulalp T (2009) Experimental investigation of methane gas production from methane hydrate. *Ind. Eng. Chem. Res*; 48 (6), 3142–3149.
- [29] 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.

- [30] 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.
- [31] Chong ZR, Yang M, Khoo BC, Linga P (2016) Size effect of porous media on methane hydrate formation and dissociation in an excess gas environment. *Ind Eng Chem Res*;55:7981-91.
- [32] Zhao YS, Zhao JZ, Shi DX, Feng ZC, Liang WG, Yang D (2016) Micro-CT analysis of structural characteristics of natural gas hydrate in porous media during decomposition. *J Nat Gas Sci Eng*;31:139-48.
- [33] Chong ZR, Koh JW, Linga P (2017) Effect of KCl and MgCl₂ on the kinetics of methane hydrate formation and dissociation in sandy sediments. *Energy*. <http://doi.org/10.1016/j.energy.01.154>
- [34] Chong ZR, Chan AHM, 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.
- [35] Moridis GJ, Collett TS, Boswell R, Kurihara M, Reagan MT, Koh C (2009) Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *SPE Reservoir Eval Eng*;12:745-71.
- [36] Moridis G, Collett TS, Pooladi-Darvish M, Hancock SH, Santamarina C, Boswell R (2011) Challenges, uncertainties, and issues facing gas production from gas-hydrate deposits. *SPE-131792-PA*;14:76-112.
- [37] Yamamoto K (2013) Japan completes first offshore methane hydrate production test - methane successfully produced from deepwater hydrate layers. *Fire in the Ice: Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory*; p. 1-2.
- [38] Yin Z, Moridis G, Chong ZR, Tan HK, Linga P (2018) Numerical analysis of experimental studies of methane hydrate dissociation induced by depressurization in a sandy porous medium. *Applied Energy* 230, 444-459
- [39] Dallimore SR, Collett TS, Taylor AE, Uchida T, Weber M, Chandra A (2005) Scientific results from the Mallik 2002 gas hydrate production research well program, Mackenzie Delta, northwest territories, Canada: Preface. *Bulletin of the Geological Survey of Canada*.
- [40] Oyama A, Masutani S (2017) A Review of the methane hydrate program in Japan. *Energies*;10:1447.
- [41] Xinhua (2017) China wraps up combustible ice mining trial, setting world records. *Guang Zhou*
- [42] Russell DG, Goodrich JH, Perry GE, Bruskotter JF (1966) Methods for predicting gas well performance. *J Petrol Technol*;18:99-108.
- [43] 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.
- [44] Judith M (2022) Schicks, Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase. *ChemTexts*;00164-3
- [45] Priest JA, Rees EVL, Clayton CRI (2009) Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *J Geophys Res*;114.
- [46] Clayton CRI, Priest JA, Rees EVL (2010) The effects of hydrate cement on the stiffness of some sands. *Géotechnique*;60:435-45.
- [47] 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.
- [48] Loh M, Falser S, Babu P, Linga P, Palmer A, Tan TS (2012) Dissociation of fresh- and seawater hydrates along the phase boundaries between 2.3 and 17 MPa. *Energy Fuels*;26:6240-6.
- [49] Sloan ED (2003) Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*;426:35363.
- [50] Chong ZR, Yin Z, Tan JHC, Linga P (2017) Experimental investigations on energy recovery from water saturated hydrate bearing sediments via depressurization approach. *Applied Energy*;1513 1525
- [51] Linga P, Zhao J (2018) Effect of horizontal wellbore on the production behavior from marine hydrate bearing sediment, *Applied Energy*, 214 - 117-130
- [52] Linga P, Zhao J (2018) Effect of vertical wellbore incorporation on energy recovery from aqueous rich hydrate sediments, *Applied Energy*, 229, 637-647
- [53] Linga P, Yin Z (2020) Effect of pressure drawdown rate on the fluid production behaviour from methane hydrate-bearing sediments, *Applied Energy* 271, 115195

- [54] Zui V, Mansouri Far S (2019) Geothermal field and geology of the Caspian region, *Journal of the Belarusian State University Geography and Geology*, June, 2521-6740-2019-1-14-118
- [55] Konno Y, Jin Y, Shinjou K, Nagao J (2014) Experimental evaluation of the gas recovery factor of methane hydrate in sandy sediment. *RSC Adv*;4:51666–75.
- [56] Konno Y, Masuda Y, Akamine K, Naiki M, Nagao J (2016) Sustainable gas production from methane hydrate reservoirs by the cyclic depressurization method. *Energy Convers Manage*;108:439–45.
- [57] Moridis GJ, Kim J, Reagan MT, Kim S-J (2013) Feasibility of gas production from a gas hydrate accumulation at the UBGH2-6 site of the Ulleung basin in the Korean East Sea. *J Petrol Sci Eng*;108:180–210.
- [58] Li B, Li XS, Li G, Feng JC, Wang Y (2014) Depressurization induced gas production from hydrate deposits with low gas saturation in a pilot-scale hydrate simulator. *Appl Energy*;129:274–86.
- [59] Tonnet N, Herri J-M (2009) Methane hydrates bearing synthetic sediments experimental and numerical approaches of the dissociation. *Chem Eng Sci*;64:4089–100.
- [60] Chong ZR, Yin Z, Praveen Linga P (2017) Production behavior from hydrate bearing marine sediments using depressurization approach. *Energy Procedia* 105,4963 – 4969
- [61] Heeschen KU, Abendroth S, Priegnitz M, Spangenberg E, Thaler J, Schicks JM (2016) Gas production from methane hydrate: a laboratory simulation of the multistage depressurization test in Mallik, Northwest Territories, Canada. *Energy Fuels*;30:6210–9.
- [62] Circone S, Stern LA, Kirby SH, Pinkston JC, Durham WB (2000) Methane hydrate dissociation rates at 0.1 MPa and temperatures above 272 K. *Ann NY Acad Sci*;912:544–55.
- [63] Zhang L, Zhao J, Dong H, Zhao Y, Liu Y, Zhang Y (2016) Magnetic resonance imaging for in-situ observation of the effect of depressurizing range and rate on methane hydrate dissociation. *Chem Eng Sci*;144:135–43.
- [64] Li X-S, Xu C-G, Zhang Y, Ruan X-K, Li G, Wang Y (2016) Investigation into gas production from natural gas hydrate: a review. *Appl Energy*;172:286–322
- [65] Li B, Liang Y-P, Li X-S, Wu H-J (2015) Numerical analysis of methane hydrate decomposition experiments by depressurization around freezing point in porous media. *Fuel*;159:925–34.
- [66] Oyama H, Konno Y, Suzuki K, Nagao J (2012) Depressurized dissociation of methane hydrate-bearing natural cores with low permeability. *Chem Eng Sci* ;68:595–605.

Experimental study of methane hydrate formation and dissociation in siliceous sediments using a limited depressurization approach

Ali Nakhaei^a, Qudratollah Hashemi Motlagh^b, Mostafa Moradinejad^{c*}

^{a,b}Assistant Professor, University of Tehran

^{c*}PhD student at Kish International Campus, University of Tehran, mostafa.moradinejad@yahoo.com

ABSTRACT

The amount of methane stored in global natural hydrate resources is estimated to be more than twice the total global conventional oil and gas reserves, however recovering energy from this potential resource has proven to be very challenging. The fundamental challenges of gas hydrate dissociation through various approaches are not yet fully understood. In this study, methane gas recovery, water production characteristics and thermal responses of the system under a depressurization approach of 4.6 MPa for a sample of hydrate-containing siliceous sediments with targeted saturation (SH:33%, SA:64%, SG:3%) and methane conversion fraction of 89.2% in a 1-liter crystallizer and at a formation temperature of 279.2 K were investigated. In this study, we found that energy recovery under limited depressurization resulted in slow and incomplete methane hydrate dissociation and intermittent water and gas production behavior. The findings of this study showed that the kinetics of methane hydrate dissociation in low-temperature sedimentary environments with a limited depressurization approach can be affected by stability conditions, which will also lead to the possibility of disruption in the propagation of the depressurization front. Due to the possibility of separating fluids resulting from hydrate dissociation within the crystallizer during depressurization, significantly less water was produced in the first ten hours. The study of the kinetics of methane hydrate formation and dissociation in this study can provide valuable information for analyzing long-term economic production and assessing the life cycle of gas production from hydrate reservoirs.

Keywords: Energy recovery, Methane hydrates, siliceous sediments, Depressurization, water and Gas production, hydrate kinetic