

На правах рукописи



ДРАЧУК Андрей Олегович

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ВОДНЫХ
ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ**

**Специальность 01.04.14 – теплофизика
и теоретическая теплотехника**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тюмень 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Тюменский государственный университет» (ФГАОУ ВО «ТюмГУ»)

Научный руководитель: **Кислицын Анатолий Александрович,**
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Чернов Андрей Александрович,**
доктор физико-математических наук,
профессор РАН, ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт теплофизики
им. С. С. Кутателадзе СО РАН

Чиглинцева Ангелина Сергеевна,
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры высшей и прикладной
математики Бирского филиала ФГБОУ ВО
«Башкирский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится «17» января 2018 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.274.10 при ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 410. Тел.: 8-912-390-68-32. E-mail: andrey0410@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» или на сайте

<https://diss.utmn.ru/sovets/diss-sovet-212-274-10/zashchita/327324/>

Автореферат разослан « » ноября 2017 г.

*Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.274.10
д. ф.-м. н.*



С. Ю. Удовиченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Газовые гидраты – это твердые кристаллические соединения включения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и низкомолекулярных газов. Один объем воды может связать в газогидратное состояние до 180 объемов гидратообразующего газа (при н. у.: 0°C и 1 атм) (Sloan, 2003). Данное свойство делает газовые гидраты привлекательными для применения в технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме гидратов (Rehder et al., 2012). В развитии газогидратных технологий основными препятствиями являются низкая скорость и степень превращения воды в гидрат (Ribeiro and Lage, 2008).

Разрабатываемые в настоящее время технологии хранения и транспортировки природного газа в форме гидратов предполагают использование явления аномально низкой скорости диссоциации гидратов при температурах ниже 0°C (эффект самоконсервации) (Истомин и Якушев, 1992). Давление для образования гидратов уменьшается при понижении температуры. Это делает наиболее перспективным применение гидратных технологий, прежде всего, в условиях низких окружающих температур, например, в Арктике.

Недавно было показано, что скорость и степень превращения воды в гидрат может быть значительно увеличена за счет применения для получения гидратов дисперсной воды, стабилизированной гидрофобным диоксидом кремния (Wang et al., 2008). Примером такой дисперсной системы, в частности, является “сухая вода”, которая представляет собой сыпучий порошок, полученный смешиванием в воздушной атмосфере с большой скоростью обычной воды (до 98 мас. %) и гидрофобного диоксида кремния. Также получен дисперсный лед, стабилизированный гидрофобным диоксидом кремния, путем замораживания “сухой воды” либо измельчением льда с добавлением гидрофобного диоксида кремния (Поденко и Молокитина, 2012; Мельников и др., 2013).

Однако кинетика образования и диссоциации при температуре ниже 0°C газовых гидратов, полученных в “сухой воде” и дисперсном льду, стабилизированном диоксидом кремния, оставались неизученными, что определило выбор темы настоящих исследований, подтверждая ее актуальность.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (16-38-00279), СО РАН (интеграционный проект № 144), Совета по грантам президента РФ (грант НШ 5582.2012.5, грант НШ 3929.2014.5, грант МК-8546.2016.8).

Основной целью настоящих исследований является установление особенностей кинетики образования и диссоциации газовых гидратов в водных средах, стабилизированных диоксидом кремния, при температуре ниже 0°C.

Задачи исследования:

- определить характер влияния компонентного состава “сухой воды” (включая замороженную “сухую воду”) на кинетику образования в ней газовых гидратов;

- установить влияние дисперсности “сухой воды”, льда, стабилизированного диоксидом кремния, на кинетику образования в них газовых гидратов;

- изучить влияние содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику диссоциации полученных в ней газовых гидратов при температуре ниже 0°C;

- установить влияние фазового состояния непрореагировавшей (остаточной) воды на диссоциацию при температуре ниже 0°C газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

Научная новизна. Впервые показано, что аномально низкие скорости диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении, известные ранее для гидратов метана (эффект самоконсервации), сохраняются также для гидратов метана, полученных в “сухой воде”.

Впервые показано также, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации являются максимальными. Уменьшение концентрации диоксида по сравнению с оптимальным значением приводит к замедлению скорости образования гидрата, а увеличение – к повышению дисперсности гидратов и уменьшению эффективности их самоконсервации.

Впервые экспериментально установлено, что при температуре ниже точки плавления льда механизм диссоциации газовых гидратов на лед и газ либо на переохлажденную воду и газ зависит от фазового состояния остаточной воды (лед либо вода в переохлажденном состоянии).

Практическая значимость. Данные о влиянии фазового состояния остаточной воды на механизм диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°C могут быть использованы при разработке моделей диссоциации газовых гидратов и оценке их устойчивости. Полученные результаты исследования кинетики образования газовых гидратов в “сухой воде” и их диссоциации при температуре ниже 0°C могут найти применение при разработке технологий транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме газовых гидратов.

На защиту выносятся:

- экспериментальные доказательства существования аномально низких скоростей диссоциации гидратов метана, полученных в “сухой воде”, при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении (эффект самоконсервации);
- результаты изучения влияния содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику диссоциации, полученных в ней газовых гидратов, при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении;
- экспериментально определенная величина концентрации диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, при которой скорость образования гидратов метана в “сухой воде” и эффективность их самоконсервации близки к максимальным значениям;
- экспериментальные доказательства влияния фазового состояния остаточной воды на механизм диссоциации и устойчивость газовых гидратов ниже 0°C .

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в работе результатов подтверждена их воспроизводимостью в пределах сделанных оценок экспериментальных погрешностей, а также повторяемостью при использовании разных методов исследования (термический анализ, P-V-T измерения, оптическая микроскопия, ЯМР-спектроскопия). Полученные экспериментальные результаты в пределах погрешности согласуются с литературными данными.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях в том числе: 7-я школа-семинар молодых ученых “Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника, инновационные технологии” (Тюмень, 2013); Международная конференция “Криология Земли: XXI век” (Пуши-

но, Россия, 2013); Всероссийская конференция “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014” (Новосибирск, 2014); 8-я Международная конференция по газовым гидратам (ICGH8) (Пекин, 2014); Международная научная конференция “Permafrost in XXI century: basic and applied researches” (Пушино, Россия, 2015); Международная научная конференция “Arctic, Subarctic: mosaic, contrast, variability of the Cryosphere” (Тюмень, 2015); Всероссийская молодежная научно-практическая конференция “Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества” (Тюмень, 2016); Международная научная конференция “Earth's Cryosphere: Past, Present and Future” (Пушино, Россия, 2017); 9-я Международная конференция по газовым гидратам (ICGH9) (Денвер, Колорадо, США, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 работ, включая 7 статей в рецензируемых зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад соискателя. Основной объем экспериментальных исследований, и обработка полученных результатов выполнялись автором лично.

Автор выражает благодарность научному руководителю, а также коллегам из Института криосферы Земли за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

Особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н., ведущему научному сотруднику Института криосферы Земли СО РАН Поденко Льву Степановичу за консультации и помощь в выполнении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 118 страницах, включает 56 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 168 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, раскрывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных, отражающих современные представления о газовых гидратах, их строении, условиях образования и особенностях их диссоциации при отрицательных температурах. Отдельная часть обзора литературы посвящена рассмотрению процессов образования и диссоциации газовых гидратов в “сухой воде”.

Анализ опубликованных работ показал, что “сухая вода” является перспективной системой для получения в ней газовых гидратов с целью их использования в технологиях транспортировки и хранения природных газов. Условия приготовления “сухой воды” могут существенно влиять на дисперсность ее водной фазы и, следовательно, на скорость образования в ней газовых гидратов. Однако влияние содержания и свойств диоксида кремния на скорость образования гидратов в “сухой воде” изучено недостаточно. Характер влияния размера капель водной фазы “сухой воды” на скорость перехода воды в гидрат метана никогда прежде не исследовался.

Разрабатываемые в настоящее время технологии хранения и транспортировки природного газа в форме гидратов предполагают использование явления аномально низкой скорости диссоциации гидратов при температурах ниже температуры плавления льда (эффект самоконсервации). Кроме того, недавно было показано, что газовые гидраты могут длительное время существовать в метастабильном состоянии, не связанном с эффектом самоконсервации, а обусловленном затруднениями твердофазного перехода газового гидрата в лед. Вопросы устойчивости таких метастабильных состояний газовых гидратов до сих пор не исследовались. Остается плохо изученным и малопонятным влияние фазового состояния остаточной воды на механизм диссоциации газовых гидратов и на их метастабильные состояния при отрицательных температурах.

“Сухая вода” является перспективной системой для получения газовых гидратов с целью изучения их метастабильных состояний при отрицательных температурах. Однако на данный момент процессы диссоциации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”, при температуре ниже 273 К практически не изучались. Не известно влияние фазового состояния остаточной воды на кинетику диссоциации при отрицательных температурах газовых гидратов, полу-

ченных в “сухой воде”. Также нет достоверных данных о возможности самоконсервации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

Анализ литературного материала позволил сформулировать цель и определить задачи настоящего исследования.

Вторая глава «Экспериментальная часть» содержит обоснование выбора объектов исследования, краткую характеристику используемых материалов, описание используемого оборудования и экспериментальных установок, а также методик получения водных дисперсных сред, образования и диссоциации газовых гидратов.

Объектами исследования являлись гидраты метана, пропана, природного газа, полученные в “сухой воде” и в дисперсном льду, полученном замораживанием “сухой воды” либо измельчением льда с добавлением гидрофобного диоксида кремния. Для изучения поведения газовых гидратов был выбран метод измерения давления и температуры в исследуемой системе, дополненный термическим анализом.

Для приготовления “сухой воды” использовались дистиллированная вода и гидрофобизированный пирогенный диоксид кремния (далее стабилизатор). В качестве стабилизатора применяли диоксид кремния, выпускаемый фирмой Evonik Industries AG под торговым названием Aerosil® R202 (далее R202) либо Aerosil® R812S (далее R812S), или фирмой Wacker Chemical под торговым названием HDK® H17 (далее H17).

“Сухую воду” получали, смешивая дистиллированную воду и стабилизатор (суммарная масса смеси составляла около 100 г), в бытовом блендере Braun VX2050 со скоростью 18700 оборотов в минуту в течение 60 сек. Содержание стабилизатора в смеси изменяли от 0,5 до 15 мас. %.

Анализ распределения размеров микро-капель воды в образцах “сухой воды” визуальными методами является трудоемкой задачей. Поэтому визуальные наблюдения с применением оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy в диссертационной работе использовались только для качественного анализа дисперсности исследуемых образцов, а для количественного определения средних размеров микро-капель воды применялся ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах водорода.

Механическое измельчение льда проводилось в термостатируемой камере Teledoor при -20°C на том же оборудовании и с той же скоростью, которые использовались для приготовления “сухой воды”. Дисперсный состав образцов молотого льда определялся методом ситового анализа.

Схема экспериментальной установки, используемой в данной работе для исследования процессов образования и диссоциации газовых гидратов, приведена на рисунке 1.

Основными элементами установки являются реактор (2), помещенный в криостат (1), газовый счетчик (7), вакуумный насос (6) и баллон с газом (5). Температуру измеряли внутри реактора в центре образца (T_1) и в криостате вблизи внешней поверхности реактора (T_2) двумя полупроводниковыми термодатчиками (3) с точностью $\pm 0,1$ К. Разница температур $\Delta T = T_1 - T_2$ и ее изменение использовались для термического анализа (ТА) характера фазовых превращений при изменении термобарических условий в реакторе. Давление измерялось цифровым манометром (8) с точностью $\pm 1,5$ кПа. Для сбора, обработки и хранения значений температуры и давления использовались аппаратные (9) и программные средства собственной разработки, 10 – компьютер.

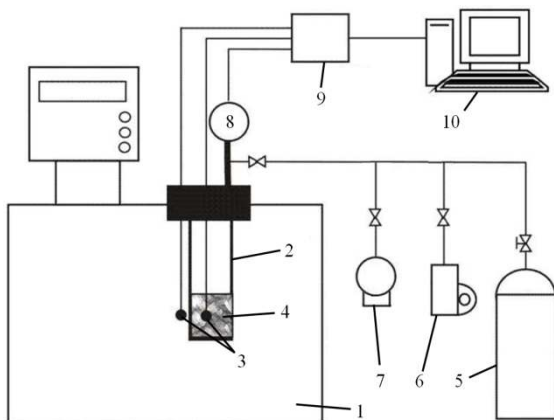


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – программируемый криостат, 2 – реактор, 3 – термодатчики, 4 – образец, 5 – баллон с газом, 6 – вакуумный насос, 7 – газовый счетчик, 8 – цифровой манометр, 9 – система регистрации и обработки данных, 10 – компьютер

Для получения гидратов в реактор при комнатной температуре загружался исследуемый образец водной дисперсной среды. Далее реактор продувался газом для удаления воздуха, охлаждался и заправлялся газом. Гидратообразование происходило в изохорных условиях. Количество молей газа, перешедшего в гидрат (Δn_h), определялось по величине падения давления в реакторе, с помощью уравнение состояния Пенга–Робинсона для газовой фазы. Исходя из состава газовых гидратов, определяемого стехиометрическими соотношениями $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – для метана (природного газа) и $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ – для пропана, рассчитывалось количество воды, перешедшей в гидрат и степень превращения воды в гидрат (отношение количества воды, перешедшей в гидрат, к начальному количеству воды в исходном образце “сухой воды”, загруженной в реактор). Детальное описание расчета степени превращения воды в гидрат представлено в тексте диссертации.

Кинетика диссоциации полученных газовых гидратов оценивалась методами измерения давления – объема – температуры (P-V-T), термического анализа, а также волюметрических измерений с помощью газового счетчика.

На основании показаний газового счетчика рассчитывалось количество молей метана Δn_d выделившихся при диссоциации гидрата на момент времени t_i . Степень диссоциации гидрата ΔG рассчитывали с помощью выражения:

$$\Delta G = \frac{\Delta n_d * M_{\text{CH}_4}}{\Delta m^i}.$$

В третьей главе «Результаты и их обсуждение» содержится описание и анализ экспериментальных данных, полученных при изучении процессов образования и диссоциации газовых гидратов в водных дисперсных средах.

Одним из главных параметров, влияющих на скорость образования гидратов плохо растворимых в воде газов, таких как углеводородные газы, криптон, азот, водород и др., является величина межфазной поверхности вода-газ. В случае водных дисперсных систем, таких как “сухая вода”, величина межфазной поверхности вода-газ напрямую связана с размером частиц их дисперсной фазы. В этой связи были проведены исследования по определению влия-

ния стабилизатора на размер водных частиц в “сухой воде”, в замороженной “сухой воде”, и в стабилизированном диоксидом кремния дисперсном льду.

Как видно из рисунка 2, наблюдается значительное (в два раза) уменьшение размера капель воды с увеличением содержания стабилизатора с 2 до 10 мас. %. Такое поведение для микро-капельных систем, стабилизированных твердыми частицами, наблюдается в случае необратимой адсорбции частиц на поверхности капель и полного покрытия частицами этой поверхности. По-видимому, частицы стабилизатора адсорбировались на каплях водной фазы “сухой воды” (содержащей не более 10 мас. % стабилизатора) преимущественно необратимо и полно. Дальнейший рост содержания стабилизатора до 15 мас. % слабо влиял на размер капель воды и как следствие на величину площади поверхности водной фазы “сухой воды”. По-видимому, с увеличением содержания стабилизатора выше 10 мас. % доля частиц диоксида кремния, адсорбированных на поверхности капель воды, изменялась незначительно, при этом увеличивалась доля частиц диоксида кремния образующих каркас, заполняющий пространство между каплями.

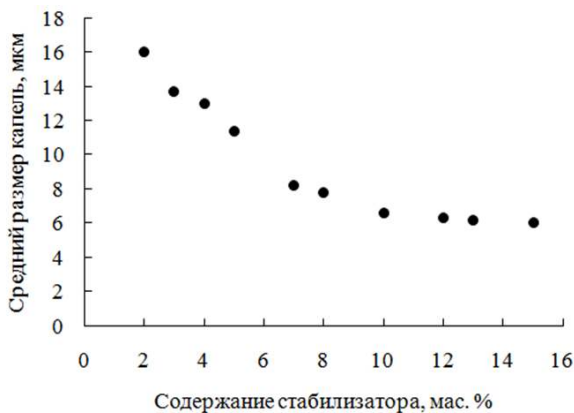


Рис. 2. Изменение величины среднего размера капель водной фазы “сухой воды”, стабилизированной R202

Был определен дисперсный состав дисперсного льда методом ситового анализа и рассчитан средний размер частиц льда (табл. 1).

Согласно таблице 1, добавка диоксида кремния приводила к уменьшению более чем в два раза среднего размера частиц дисперсного льда по сравнению со льдом, измельченным без такой добавки. При этом увеличение содержания добавки с 5 до 10 мас. % незначительно сказалось на изменении дисперсности. Стоит отметить также, что средний размер частиц дисперсного льда, полученного при измельчении с добавкой R202, практически не отличался от среднего размера частиц дисперсного льда, полученного с использованием H17.

Таблица 1

Средний размер частиц дисперсного льда, измельченного с добавкой стабилизатора и без нее

Стабилизатор, мас. %		Средний размер, мкм
0		500
R202	5	175
R202	10	165
H17	5	160

Далее было исследовано образование гидратов метана в “сухой воде” содержащей: R202 (от 2 до 15 мас. %); R812S (5 мас. %); H17 (5 мас. %).

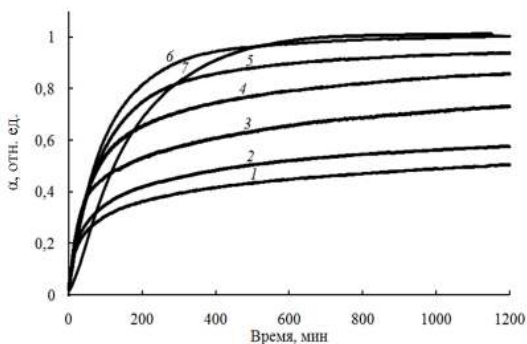


Рис. 3. Изменение степени перехода воды в гидрат метана в “сухой воде”, стабилизированной R202, в изохорных условиях. Температура реактора 0°С, начальное давление 5,5 МПа. Содержание стабилизатора в “сухой воде”: 1 – 2 мас. %, 2 – 3 мас. %, 3 – 5 мас. %, 4 – 7 мас. %, 5 – 10 мас. %, 6 – 12 мас. %, 7 – 15 мас. %

На рисунке 3 приведены полученные в работе данные изменения во времени степени превращения воды в гидрат при гидратообразовании метана в “сухой воде” с различным содержанием стабилизатора. Видно, что с увеличением содержания стабилизатора в “сухой воде” время, необходимое для достижения заданной степени превращения воды в гидрат, уменьшается. При этом в образцах с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. % даже спустя 20 часов после начала гидратообразования остается от 40 до 60 мас. % воды, не перешедшей в гидрат. Для “сухой воды” с содержанием стабилизатора 12 и 15 мас. % полное превращение воды в гидрат (в пределах погрешности эксперимента) завершается значительно быстрее, в пределах 15 часов с начала гидратообразования.

В таблице 2 приведены значения времени полупревращения воды в гидрат в исследованных образцах “сухой воды”, рассчитанные с использованием данных изменения степени превращения воды в гидрат при гидратообразовании. Согласно таблице 2, время полупревращения воды в гидрат уменьшалось почти в десять раз при увеличении содержания R202 с 2 до 7 мас. %.

По-видимому, увеличение общей площади поверхности вода-газ в “сухой воде”, (вследствие уменьшения размеров капель при увеличении содержания стабилизатора в “сухой воде” (рис. 2)), приводило к увеличению скорости образования гидрата. При дальнейшем повышении содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % наблюдался слабый (примерно на 40%) рост времени полупревращения воды в гидрат. Причиной такого поведения гидратов, по-видимому, стало то, что при содержании стабилизатора в “сухой воде” 7 мас. % и более, нуклеация гидратов происходила не одновременно во всех каплях, а на каком-то промежутке времени.

Согласно данным таблицы 2, время полупревращения воды в гидрат уменьшалось в десять раз с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, при этом, средний размер капель водной фазы “сухой воды” уменьшался с 16 до 3,7 мкм. По-видимому, уменьшение размеров капель водной фазы “сухой воды” явилось причиной увеличения скорости образования гидратов.

Таким образом, было установлено, что с увеличением содержания R202 в “сухой воде” с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее

водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшались. При увеличении содержания R202 с 7 до 15 мас. % размер капель водной фазы “сухой воды” и время полупревращения ее в гидрат изменялись слабо (не более чем на 40%). Также было показано, что величина удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, может значительно влиять на скорость образования в ней газовых гидратов. Так, с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде” содержащей 5 мас. % диоксида кремния уменьшалось в десять раз.

Таблица 2

Время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде”

Содержание стабилизатора, мас. %	Время полупревращения, мин
R202	
2	790
3	625
5	202
7	84
10	79
12	78
15	115
H17	
5	49
R812S	
5	20

Для определения влияния фазового состояния остаточной воды на кинетику диссоциации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”, при температуре ниже 273 К, нами было изучено поведение образцов гидратов метана и пропана вне области их термодинамической стабильности, которые содержали остаточную воду в виде включений льда или переохлажденной жидкости.

На рисунке 4 показано изменение давления в реакторе (кривая 1), а также приведена кривая ТА (кривая 2) для образцов гидратов ме-

тана, содержащих остаточный лед, при переходе системы в неравновесное состояние в результате понижения давления при -5°C и последующей изотермической выдержке образцов в изохорных условиях. При уменьшении давления в реакторе до значения, примерно равного давлению равновесия лед–гидрат–газ (2180 кПа, кривая 3), на кривой ТА гидратов появляется эндотермический пик, свидетельствующий о диссоциации гидратов. Поскольку диссоциация гидратов сопровождается выделением газа из образцов, то после перекрытия вентиля выпуска газа (отмечено на рисунке 4 стрелкой) давление в реакторе стало увеличиваться, достигнув со временем своего равновесного значения. Такой характер поведения давления свидетельствует о том, что образцы гидратов метана, содержащие остаточный лед, диссоциируют на лед и газ при понижении давления сразу ниже равновесного давления диссоциации гидратов метана при данной температуре.

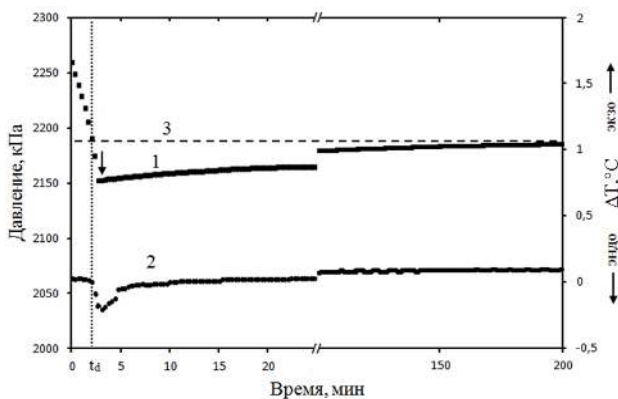


Рис. 4. Изменение давления в реакторе и кривая ТА (ΔT) для образца гидратов метана, содержащего остаточный лед, при изотермическом понижении давления и -5°C с последующей изотермической выдержкой в изохорных условиях. 1 – давление, 2 – ΔT ; 3 – равновесное давление диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C (2180 кПа). t_d – начало диссоциации гидратов, стрелкой отмечен момент перекрытия вентиля выпуска газа из реактора

Результаты поведения образцов гидратов метана, содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, при переходе гидратов в область неравновесных состояний отражены на ри-

сунке 5. Переходу системы в неравновесное состояние предшествовало изохорное охлаждение полученных образцов гидратов метана ниже 0°C , после чего давление в реакторе было уменьшено ниже равновесного давления сосуществования трех фаз лед-гидрат-газ. При этом фазовое состояние остаточной воды в образцах (переохлажденная жидкость или лед) контролировали по виду кривых ТА. Отсутствие пиков на этих кривых указывало на неизменность фазового состава образцов гидратов. Однако при температурах ниже -8°C в момент понижения давления, но еще в области стабильности гидратов метана, на кривых ТА появлялся экзотермический пик, свидетельствующий о замерзании переохлажденной воды. Замерзание переохлажденной воды, вероятно, было связано с так называемой динамической кристаллизацией, вызываемой выделением растворенного газа из жидкости при понижении давления. В этом случае дальнейшее поведение гидратов ниже давления равновесия лед-гидрат-газ не отличалось от того, что представлено на рисунке 5.

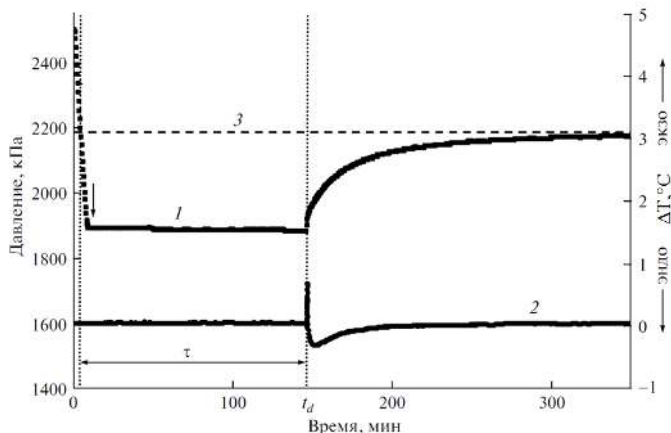


Рис. 5. Изменение давления в реакторе и кривая ТА (ΔT) для образца гидратов метана, содержащего остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, при изотермическом понижении давления и -5°C с последующей изотермической выдержкой в изохорных условиях. 1 – давление, 2 – ΔT , 3 – равновесное давление диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C (2180 кПа [8]).
 τ – индукционный период диссоциации гидратов метана

В случае, показанном на рисунке 5, экзотермический пик появляется на кривой ТА уже после уменьшения давления в системе ниже равновесного давления сосуществования трех фаз лед–гидрат–газ во время изотермической выдержки образцов гидратов. При этом экзотермический пик замерзания воды в наших исследованиях по времени совпадал с эндотермическим пиком диссоциации газовых гидратов на лед и газ. Поэтому мы не можем сделать однозначный вывод о том, вызвана ли диссоциация гидратов замерзанием переохлажденной воды и образованием льда или же диссоциация гидратов и выделение газа способствовали динамической кристаллизации переохлажденной воды. Такая неопределенность требует дальнейшего изучения проблемы, и мы планируем продолжить наши исследования в этом направлении.

Из данных, представленных на рисунке 5, следует, что существует индукционный период диссоциации гидратов метана для образцов, не содержащих остаточный лед. Индукционный период диссоциации (τ) определяют как интервал времени с момента перехода гидратов в p - T (давление–температура) область неравновесных состояний и до начала их диссоциации. В течение индукционного периода гидраты метана существуют в области неравновесных состояний как метастабильная фаза и их устойчивость не связана с эффектом самоконсервации, а обусловлена кинетическими затруднениями прямого твердофазного перехода газового гидрата в лед. В то же время наличие остаточного льда в образцах гидратов приводит к их диссоциации без индукционного периода сразу при уменьшении давления ниже давления равновесия лед–гидрат–газ (рис. 4).

Величина индукционного периода может служить мерой устойчивости метастабильных гидратов при данных термобарических условиях вне области их термодинамической стабильности. Была сделана оценка влияния на устойчивость метастабильных гидратов метана движущей силы их диссоциации (Δf). По аналогии с движущей силой образования гидратов определим Δf как:

$$\Delta f = l - p/p_0.$$

Здесь p – экспериментальное давление диссоциации гидрата, p_0 – давление равновесия лед–гидрат–газ при данной температуре.

Результаты измерений индукционного периода диссоциации гидратов метана при -5°C ($p_0 = 2180$ кПа) и разных значениях Δf

для образцов гидратов, содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, приведены в таблице 3. Как следует из представленных данных, с увеличением движущей силы индукционный период диссоциации гидратов уменьшается. Для давления 1600 кПа, что соответствует давлению метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ при -5°C , величина индукционного периода совпала с промежутком времени, необходимым для того, чтобы давление в системе понизилось от значения давления равновесия лед–гидрат–газ до давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ при выбранной скорости понижения давления (50 кПа/мин).

Проведенные исследования показали, что ниже температуры плавления льда поведение гидратов метана при уменьшении давления ниже давления равновесия лед–гидрат–газ зависит от фазового состояния остаточной воды. При наличии включений остаточной воды в форме льда гидрат метана диссоциирует на лед и газ сразу при давлении ниже величины давления равновесия трех фаз лед–гидрат–газ.

Таблица 3

Индукционный период диссоциации гидратов метана при температуре -5°C в образцах, полученных в “сухой воде” и содержащих переохлажденную жидкую воду

р, кПа	Δf	Индукционный период τ , мин
2145	0,02	2721
1990	0,09	1626
1880	0,14	138
1795	0,18	34
1685	0,23	20
1600	0,27	12

Для определения влияния содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику диссоциации полученных в ней газовых гидратов при температуре ниже 0°C была исследована диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде”, содержащей R202 (от 2 до 15 мас. %); R812S (5 мас. %); H17 (5 мас. %). На рисунке 6 показаны данные изменения во времени степени диссоциации гидрата метана ΔG при атмосферном давлении и температуре -5°C .

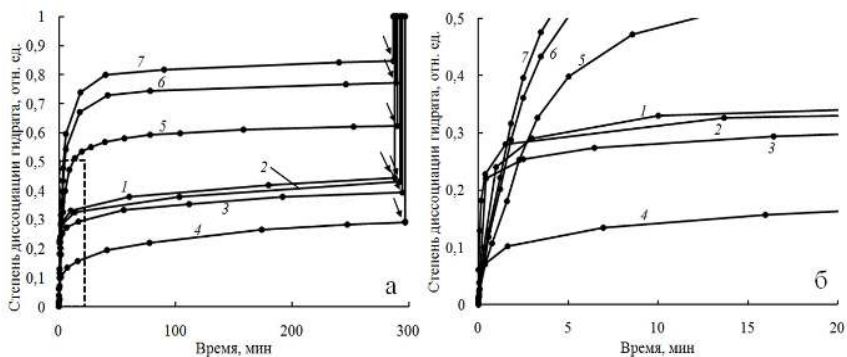


Рис. 6. Диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде”, стабилизированной R202, – (а) и ее начальный этап – (б). Температура -5°C , атмосферное давление. Содержание R202 в “сухой воде”: 1 – 2 мас. %, 2 – 3 мас. %, 3 – 5 мас. %, 4 – 7 мас. %, 5 – 10 мас. %, 6 – 12 мас. %, 7 – 15 мас. %

В таблице 4 приведены рассчитанные на основании полученных данных значения степени диссоциации гидрата за 300 мин. ΔG_{end} . Величина ΔG_{end} изменялась слабо (не более чем на 40%) при увеличении содержания R202 в “сухой воде” с 2 до 7 мас. %. Дальнейшее повышение содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % приводило к значительному увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза).

Таблица 4

Степень диссоциации гидрата метана ΔG_{end}

Содержание стабилизатора, мас. %	ΔG_{end}
R202	
2	0,50
3	0,46
5	0,39
7	0,32
10	0,66
12	0,80
15	0,86
H17	
5	0,30
R812S	
5	0,77

Как следует из полученных данных (рис. 6 и табл. 4), скорость диссоциации гидрата метана ($\Delta G/\Delta t$), полученного в “сухой воде” с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. %, после начальной быстрой диссоциации не более 30% исходного количества гидрата резко снизилась и в дальнейшем составляла не более $0,003 \text{ мин}^{-1}$ вплоть до нагрева реактора до 0°C . Приведенные факты показывают, что резкое замедление скорости диссоциации гидрата метана после диссоциации малой его доли при температуре ниже температуры плавления льда и атмосферном давлении, известное для гидратов метана как эффект самоконсервации, наблюдается также для гидратов метана полученных в “сухой воде” с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. %.

Данные о скорости образования и диссоциации гидратов метана в “сухой воде” показывают, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации (параметры, от которых во многом зависит эффективность применения “сухой воды” в газогидратных технологиях) являются максимальными. Так, при увеличении концентрации R202 с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшаются, при этом степень диссоциации гидрата ΔG_{end} уменьшается слабо (не более чем на 40%). Увеличение концентрации R202 с 7 до 15 мас. % приводит к резкому увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза), при этом время полупревращения ее в гидрат увеличивается незначительно (не более чем на 40%).

Как отмечалось выше, причиной самоконсервации считается образование корки льда на начальном этапе диссоциации гидратов, которая препятствует свободному выделению газа из гидратов. Плавление льда приводит к резкому увеличению скорости диссоциации оставшихся гидратов, что также наблюдается и в нашем случае (рис. 6).

Были проведены эксперименты, с целью оценки влияния размера частиц гидрата, полученного в “сухой воде”, на их диссоциацию при атмосферном давлении. Для этого были приготовлены гидраты метана в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 5, 10, 15 мас. %.

Полученные образцы извлекали из реактора в холодильной камере при температуре -5°C сразу после снижения давления до атмосферного. Процедура извлечения гидрата занимала не более 1 мин. За это время диссоциирует лишь небольшая доля исходного гидрата (не более 20%, рис. 6б). Последующее выдерживание в течение суток при атмосферном давлении и температуре -5°C не привело к заметному изменению внешнего вида образцов, извлеченных из реактора.

После извлечения из реактора образец, полученный в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 5 мас. %, выглядел в основном как кусок твердого тела (рис. 7а), состоящего из спекшихся друг с другом частиц размером от 10 до 150 мкм, сопоставимым с размером агрегатов микро-капель дисперсной фазы исходной “сухой воды”. Незначительная часть образца имела вид порошка (рис. 7а).



Рис. 7. Образцы гидрата метана, полученные в “сухой воде” с содержанием R202 5 мас. % (а) и 15 мас. % (б), сразу после извлечения из реактора. Температура -5°C .

Доля порошка, увеличивалась при увеличении содержания стабилизатора в исходной “сухой воде”, используемой для гидратообразования. Образцы, полученные из “сухой воды” с содержанием стабилизатора 15 мас. %, при извлечении из реактора распадались на отдельные куски (рис. 7б), которые при легком встряхивании рассыпались в порошок.

Фракционный состав образцов, определяемый ситовым анализом в первые минуты после извлечения из реактора при -5°C , приведен в таблице 5. Массовая доля частиц порошка размером менее 200 мкм в образце, полученном в “сухой воды” с содержанием стабилизатора 5 мас. % не превысила 1%. С увеличением содержания стабилизатора наблюдается значительное увеличение доли

этой фракции. Образец, полученный из “сухой воды” с содержанием стабилизатора 15 мас. % состоял преимущественно из частиц размером менее 200 мкм (доля 84%, табл. 5).

Таблица 5

Массовая доля фракций образцов, полученных путем образования гидрата метана в “сухой воде”

Содержание стабилизатора в “сухой воде”, мас.	Массовая доля фракции образцов, %		
	0-200 мкм, мас. %	200-400 мкм, мас. %	> 400 мкм, мас. %
5	1	1	98
10	32	23	45
15	84	11	5

Таким образом, увеличение содержания стабилизатора в “сухой воде” привело к увеличению в составе полученного в ней гидрата метана доли частиц гидрата с низкой эффективностью самоконсервации (частицы размером менее 200 мкм). Этим обусловлено снижение эффективности самоконсервации исходного образца гидрата метана, полученного в “сухой воде”.

С увеличением в два раза удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды” (R202 и R812S), степень диссоциации гидрата ΔG_{end} при прочих равных условиях увеличилась почти в два раза (табл. 4). При этом средний размер капель дисперсной фазы “сухой воды”, согласно полученных нами данных, уменьшился почти в четыре раза (с 16,0 до 3,7 мкм). По-видимому, уменьшение размера капель дисперсной фазы “сухой воды” и, как следствие, уменьшение размера полученных в ней частиц гидратов явились причиной снижения эффективности их самоконсервации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что аномально низкие скорости диссоциации гидратов газов при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении, известные ранее для гидратов метана (эффект самоконсервации), сохраняются также для гидратов метана, полученных в “сухой воде”. При этом увеличение содержания стабилизатора в “сухой воде” приводит к уменьшению эффективности самокон-

сервации получаемых в ней гидратов метана. Так, при увеличении содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % степень диссоциации гидрата ΔG_{end} повышается с 32% до 86%.

2. Впервые показано, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации являются максимальными. Так, при увеличении концентрации R202 с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшаются, при этом степень диссоциации гидрата ΔG_{end} уменьшается слабо (не более чем на 40%). Увеличение концентрации R202 с 7 до 15 мас. % приводит к резкому увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза), при этом время полупревращения ее в гидрат увеличивается незначительно (не более чем на 40%).

3. Показано, что величина удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, значительно влияет на скорость образования в ней газовых гидратов и эффективность их самоконсервации. Так, с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде”, содержащей 5 мас. % диоксида кремния, уменьшается в десять раз, а степень диссоциации гидрата ΔG_{end} увеличивается почти в два раза.

4. Для гидратов метана и гидратов пропана показано, что при температуре ниже 0°C механизм диссоциации газовых гидратов зависит от фазового состояния остаточной воды. При наличии включений остаточной воды в виде льда гидраты диссоциируют на лед и газ. Гидраты, содержащие включения остаточной воды в переохлажденном состоянии (т.е. ниже температуры 0°C, но не содержащие лед), сохраняют устойчивость при давлении ниже давления диссоциации гидрата на лед и газ, но выше давления диссоциации на переохлажденную воду и газ. Однако при давлении ниже давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ гидраты диссоциируют на переохлажденную воду и газ. При этом переохлажденная вода может находиться в состоянии метастабильного равновесия с газовыми гидратами без их диссоциации и кристаллизации переохлажденной воды.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Драчук А. О. Образование гидратов пропана в замороженной «сухой воде» / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – Вып. 10. – С. 1552-1558.
2. Драчук А. О. Механизмы диссоциации при отрицательных температурах газовых гидратов, полученных из «сухой воды» / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – №7-8. – С. 1257-1263.
3. Drachuk A. O. Dissociation behavior of "dry water" C₃H₈ hydrate below ice point: Effect of phase state of unreacted residual water on a mechanism of gas hydrates dissociation / A. O. Drachuk, V. P. Melnikov, N. S. Molokitina, A. N. Nesterov, L. S. Podenko, A. M. Reshetnikov, A. Y. Manakov // Journal of Energy Chemistry. – 2015. – V. 24. – № 3. – P. 309-314.
4. Драчук А. О. Диссоциация газовых гидратов образованных из метана и «сухой воды» при температуре ниже 273 К / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. – № 1. – С. 49-52.
5. Драчук А. О. Эффект самоконсервации гидратов метана, полученных в «сухой воде» / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 466. – № 5. – С. 554-558.
6. Драчук А. О. Образование гидратов природного газа в дисперсном льду, стабилизированном наночастицами диоксида кремния / Л. С. Поденко, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. Н. Нестеров // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI. – № 2. – С. 43-51.
7. Драчук А. О. Устойчивость метастабильных гидратов метана при температуре ниже 0°C, полученных в «сухой воде» / А. А. Кислицын, А. О. Драчук, Л. С. Поденко, Н. С. Молокитина // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 10-21.

Статьи и материалы, опубликованные в других изданиях:

8. Драчук А. О. Влияние включений переохлажденной воды на устойчивость метастабильных газовых гидратов / Л. С. Поденко, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина // Материалы международной конференции «Криология Земли: XXI век», Пушино, Россия. – 2013. – С. 126-127.

9. Драчук А. О. Устойчивость “сухой воды” к замерзанию/ оттаиванию, образованию/ диссоциации газовых гидратов / Л. С. Поденко, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина // *Материалы международной конференции “Криология Земли: XXI век”, Пушкино, Россия. – 2013. – С. 127-128.*

10. Драчук А. О. Метастабильные состояния при диссоциации газовых гидратов при отрицательных температурах: устойчивость и механизмы роста / В. А. Власов, А. О. Драчук, М. Ш. Мадыгулов, Н. С. Молокитина, А. Н. Нестеров, Л. С. Поденко, А. М. Решетников // *Тезисы доклада конференции “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014”, Новосибирск. – 2014. – С. 23.*

11. Драчук А. О. Механизмы диссоциации газовых гидратов, полученных из “сухой воды”, при отрицательных температурах / А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. Н. Нестеров, Л. С. Поденко, А. М. Решетников // *Тезисы докладов конференции “Газовые гидраты в экосистеме Земли” 2014”, Новосибирск. – 2014. – С. 79.*

12. Drachuk A. O. Dissociation mechanisms at temperatures below the ice melting point for gas hydrates formed from “dry water” / N. S. Molokitina, L. S. Podenko, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, A. O. Drachuk, V. P. Melnikov, A. Y. Manakov // *Proceedings of the eighth international conference Gas Hydrates (ICGH) of Beijing, July 28-August 2. – 2014. – P. 1-8.*

13. Drachuk A. O. Formation of Natural Gas Hydrates in dispersed ice stabilized by hydrophobic nanoparticles / A. O. Drachuk, N. S. Molokitina, L. S. Podenko // *Proceedings of Conference "Permafrost in XXI century: basic and applied researches", Pushchino, Russia, September 27 to October 01. – 2015. – P. 39-40.*

14. Drachuk A. O. Structure of ice dispersion system stabilized by hydrophobic fumed silica nanoparticles as new material for natural gas hydrate storage / A. O. Drachuk, N. S. Molokitina, L. S. Podenko // *Proceedings of Conference "Permafrost in XXI century: basic and applied researches", Russia, September 27 to October 01, 2015. – P. 41-43.*

15. Drachuk A. O. Structure and Stability of Dispersed Ice Stabilized With Hydrophobic Nanoparticles / A. O. Drachuk, N. S. Molokitina, L. S. Podenko // *Proceedings of The International Conference Arctic, Subarctic: mosaic, contrast, variability of the Cryosphere, Tyumen, Russia, July 2–5. – 2015. – P. 101-104.*

16. Drachuk A. O. Ice for Natural Gas Storage / N. S. Molokitina, A. O. Drachuk, L. S. Podenko // *Proceedings of the 2nd Pan-Eurasian Experiment (PEEX) Conference and the 6th PEEX meeting. – 2016. – P. 339-341.*

17. Драчук А. О. Диссоциация гидратов метана, полученных в «сухой воде», при температуре ниже 273 К / А. О. Драчук, Л. С. Поденко,

Н. С. Молокитина // Материалы конференции «Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества», Тюмень, Россия, 26-27 апреля. – 2016. – С. 94-100.

18. Драчук А. О. Строение водных дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом / Н. С. Молокитина, Л. С. Поденко, А. О. Драчук // Материалы конференции «Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества», Тюмень, Россия, 26-27 апреля. – 2016. – С. 201-206.

19. Drachuk A. O. Influence silica nanoparticles on formation kinetics and self-preservation effect in dry water methane hydrate / A. O. Drachuk, L. S. Podenko, N. S. Molokitina, A. A. Kislitsyn // Proceedings of International Conference "Earth's Cryosphere: Past, Present and Future", Pushchino, Russia, June 4-8. – 2017. – P. 123-124.

20. Drachuk A. O. Stability of metastable dry water methane hydrate below 273K / L. S. Podenko, A. O. Drachuk, A. N. Nesterov, N. S. Molokitina // Proceedings of the 9th international conference Gas Hydrates (ICGH), Denver, Colorado USA, June 25-30. – 2017. – P. 1-2.

Подписано в печать 13.11.2017. Тираж 120 экз.
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60×84/16. Заказ 756.

Издательство Тюменского государственного университета
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10.
Тел./факс (3452) 59-74-81; 59-74-68
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru