

УДК 533.15/548.51:548.526:548.527

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ МОЛОТОГО ЛЬДА НА КИНЕТИКУ
ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ГАЗОГИДРАТА ФРЕОНА-12**
INFLUENCE OF THE TIME STORAGE OF ICE POWDER ON KINETICS
OF FORMATION AND GROWTH OF FREON-12 GAS HYDRATE

М. Ш. Мадыгулов, А. Г. Заводовский, В. П. Щипанов
M. Sh. Madygulov, A. G. Zavodovsky, V. P. Shchipanov

Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, г. Тюмень
Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: модифицированный лед; молотый лед; поливинилпирролидон; промотеры гидратообразования; газовые гидраты

Key words: modified ice; ice powder; polyvinylpyrrolidone; promoters of hydrate formation; gas hydrates

Введение

Существующие газогидратные технологии нацелены на решение проблемы утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) путем его перевода в твердое газогидратное состояние. Их применение в перспективе должно улучшить экологическую обстановку на месторождениях и упростить дальнейшую транспортировку ПНГ до мест хранения и переработки при относительно небольших давлениях [1, 2]. Однако широкое использование газогидратных технологий сдерживается относительно невысокой скоростью роста газогидратов и, как следствие этого, низкой степенью перехода льда (воды) в газовый гидрат.

Одним из путей повышения скорости роста газогидратов природных газов, образуемых на основе льда, является применение мелкодисперсного льда. Это позволяет увеличить площадь контакта гидратообразующего газа с поверхностью льда. Эффективность такого подхода неоднократно наблюдалась при использовании свежеприготовленного молотого льда с размером частиц 100÷500 мкм [3–5]. Однако при хранении мелкодисперсного льда наблюдается снижение поверхности взаимодействия лед/газ вследствие смерзания частиц льда [6]. Безусловно, это должно приводить к снижению скорости роста газогидратов, что тем не менее требует экспериментальных подтверждений, так как на сегодняшний день нет данных о влиянии времени хранения мелкодисперсного льда на образование и рост газогидратов при различных термобарических условиях.

Актуальность данных исследований возрастает при использовании различных добавок, например поливинилпирролидона (ПВП), позволяющего значительно увеличить скорость роста газовых гидратов на основе модифицированного мелкодисперсного льда [7–9]. При этом на сегодняшний день остается открытым вопрос сохранения промотирующих и ингибирующих свойств модифицированного молотого мелкодисперсного льда от длительности его хранения при температурах меньших 273 К, что требует дополнительных экспериментальных исследований.

В этой связи в данной работе предполагается изучить особенности кинетики образования и роста газовых гидратов на основе молотого льда с различным содержанием ПВП в образцах. В ходе исследований ожидается получение опытных данных по влиянию времени выстаивания молотого льда на скорость образования и роста газогидратов.

Объект исследований

В экспериментах были использованы образцы молотого мелкодисперсного льда со средним размером частиц ~150 мкм. Образцы чистого (без добавок ПВП) и модифицированного полимером льда готовили по методике, описанной в работе [9].

Содержание ПВП в исследуемых образцах модифицированного льда варьировалось в интервале 0,05÷1,25 % масс.

Используемые образцы молотого мелкодисперсного льда хранили в морозильной камере при температуре 255 К в герметичных стеклянных пробирках, что обеспечило стабильность газовой фазы над образцом в течение всего времени эксперимента. Контролируемая длительность хранения мелкодисперсного молотого льда в атмосфере воздуха в большинстве экспериментов составляла 1, 6 и 10 дней (более длительные эксперименты не проводились). Для проведения сравнительного анализа в экспериментах также использовался свежеприготовленный молотый лед, который хранился перед началом экспериментов не более 30 минут. Это минимально возможное время, необходимое для проведения подготовительных операций перед началом эксперимента.

В качестве гидратообразующего газа использовали дихлордифторметан (фреон-12), который образует газогидраты структуры КС-II и максимально пригоден для моделирования процесса гидратообразования природных газов без необходимости применения высоких давлений [10].

Экспериментальная установка

При исследованиях газовых гидратов методом P - V - T измерений использовалась экспериментальная установка, подробно описанная в работах [11, 12]. Ее основу составляет термостатируемая ячейка с исследуемым образцом. В экспериментах температура образца измерялась с точностью не хуже чем $\pm 0,1$ К с помощью датчика температуры, расположенного в центре образца. Для измерения давления в ячейке с образцом использовали цифровой манометр ДМ5002 с точностью измерений $\pm 1,5$ кПа. Объем газовой фазы над исследуемым образцом газогидрата сохранялся в течение всего времени эксперимента.

Методика измерений и обработки экспериментальных данных

Данные P - V - T измерений, которые выполняли через равные промежутки времени, использовали для расчета степени превращения льда в газовый гидрат по формуле

$$P_g = \frac{17\mu V}{mR} \left[\left(\frac{P}{zT} \right)_0 - \left(\frac{P}{zT} \right)_\tau \right] 100\%,$$

где μ — молярная масса воды; V — объем газовой фазы в ячейке с образцом; m — начальная масса льда; R — универсальная газовая постоянная; P, T — давление и температура гидратообразующего газа; z — коэффициент сжимаемости газа; 0, τ — начальный и текущий моменты времени.

Результаты и их обсуждение

Исследования кинетики образования и роста газового гидрата фреона-12 проводили в изотермических условиях при температуре 263 К и начальном давлении гидратообразующего газа ~ 150 кПа. Продолжительность каждого эксперимента при данных термобарических условиях составляла 110 минут.

Как и следовало ожидать, в течение всего времени эксперимента наибольшая скорость роста исследуемого газогидрата наблюдалась для свежеприготовленного молотого мелкодисперсного льда (рис. 1). Высокую активность роста газогидрата в данном случае можно объяснить наличием изначально большой площади контакта гидратообразующего газа с поверхностью гранул льда [6], так как в данном случае смерзание частиц льда незначительно. Более того, частицы свежеприготовленного молотого льда характеризуются наличием множества локальных дефектов: неровностей, сколов, микротрещин и т. д., которые образовались в процессе механического размалывания льда [13]. Все эти дефекты, безусловно, увеличивают поверхность взаимодействия гидратообразующего газа со льдом. В совокупности с наличием квазижидкой пленки воды на поверхности частиц льда [14] все эти фак-

торы способствуют высокой скорости роста газогидрата фреона-12, образованного из свежеприготовленного льда, в течение всего времени эксперимента.

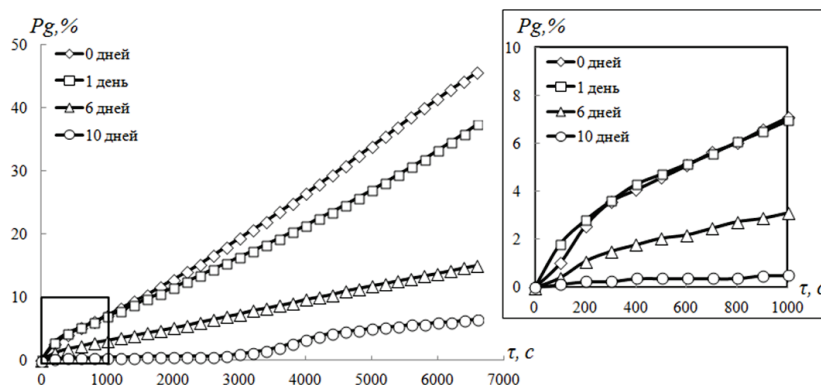


Рис. 1. Динамика роста степени превращения (P_g) чистого льда в газовый гидрат при температуре 263 К от длительности хранения молотого льда в морозильной камере при температуре 255 К

Из представленных на данных (см. рис. 1) видно, что газогидрат, образованный из свежеприготовленного льда, и газогидрат, образованный на основе льда с однодневной выдержкой, в течение первых 1 000 секунд большую часть времени растут почти с одинаковой скоростью. Это косвенно свидетельствует о незначительном смерзании частиц льда в течение 24 часов при температуре 255 К, что соответствует результатам работы [6]. Однако в дальнейшем, в отличие от свежеприготовленного льда, активность роста газогидрата фреона-12 на основе льда с однодневной выдержкой заметно замедляется.

Следует отметить, что влияние экранирующего действия газогидратной корки на замедление роста газогидрата в данном случае можно исключить. Действительно, на момент начала расхождения значений P_g (момент времени ~ 1000 с) в этих опытах имеет место одинаковая толщина газогидратной корки, которая определяется величиной P_g [5] и по нашим оценкам приблизительно равна 2,1 мкм. Исходя из этого, можно предположить, что замедление роста газогидрата фреона-12 при однодневной выдержке молотого мелкодисперсного льда свидетельствует об изменениях с течением времени его гидратообразующих свойств, которые в первую очередь затрагивают внутренние области исследуемых частиц льда.

Заметное уменьшение активности роста газогидрата фреона-12 при длительном хранении (6 и более суток) молотого льда вполне закономерно, так как при этом наблюдается значительное смерзание частиц льда [6], что, соответственно, уменьшает площадь контакта гидратообразующего газа с поверхностью гранул льда. Более того, с течением времени в результате перекристаллизации льда нивелируются различного рода макроскопические дефекты (трещины, сколы и т. д.) на поверхности и внутри частиц льда [15], восстанавливается нарушенная микроструктура льда и т. д. Наряду с уменьшением площади контакта гидратообразующего газа с поверхностью гранул льда все это приводит к уменьшению количества незамерзшей воды и льда, активно участвующих в процессе роста газогидрата.

Согласно полученным данным, хранение молотого чистого льда в морозильной камере при температуре 255 К не привело к возникновению индукционного эффекта, связанного с задержкой начала гидратообразования, но, как было показано выше, оно заметно сказалось на скорости роста исследуемого газогидрата фреона-12 (см. рис. 1). Наблюдаемое снижение эффективности роста газогидрата с увеличением длительности хранения молотого льда качественно отслеживает тенденцию

уменьшения площади контакта гидратообразующего газа с поверхностью смерзшихся частиц льда. Однако, как указывалось ранее, при длительном хранении молотого льда могут ухудшаться гидратообразующие свойства самого льда, а также адсорбционные свойства квазижидкой пленки воды, находящейся на поверхности частиц льда, что должно сказаться на ее нуклеационных свойствах. Об этом, в частности, свидетельствует наблюдаемое на рисунке 1 уменьшение начальной скорости роста исследуемого газогидрата с увеличением времени хранения образца, что наиболее заметно для 10-дневного хранения молотого льда в атмосфере воздуха. В конечном итоге все вышеперечисленные факторы приводят к уменьшению максимальной степени перехода льда в газогидрат (Pg_{max}), достигаемой к концу эксперимента. Так, например, 10-дневная выдержка молотого мелкодисперсного льда при температуре 255 К уменьшает Pg_{max} практически на порядок.

В отличие от чистого молотого льда, на начальном этапе процессу зародышеобразования в модифицированном молотом мелкодисперсном льду предшествует безгидратный режим, который характеризуется отличным от нуля индукционным периодом гидратообразования. В работе [9] установлено, что величина этого периода линейно увеличивается с ростом концентрации ПВП в интервале 0÷1,25 % масс., что подтверждают и результаты данного исследования. Это означает, что кинетические затруднения, определяющие задержку начала образования зародышей газогидрата, возрастают по мере увеличения количества связанных молекулами полимера молекул воды, находящихся в квазижидкой пленке на поверхности частиц молотого льда. Высокую вероятность нахождения молекул полимера (либо его активных звеньев) в квазижидкой пленке воды можно объяснить тем, что в процессе дробления замороженных водных растворов механическое разрушение молекулярных связей в структуре льда преимущественно идет в непосредственной близости от молекул ПВП. Действительно, возле них имеется некоторое количество незамерзшей воды, которая делает структуру льда рыхлой и, соответственно, менее прочной [16, 17].

Важно отметить, что индукционный период гидратообразования характеризуется во всех экспериментах отсутствием потребления газа. Это означает, что при наличии ПВП безгидратный режим связан с ухудшением адсорбционных свойств квазижидкой пленки воды, из-за связывания молекулами полимера молекул воды, находящейся на поверхности частиц мелкодисперсного льда. В результате этого снижается нуклеационная активность гидратообразования. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты наших экспериментов. Установлено, что на начальном этапе роста газогидрата фреона-12 (в течение ~ 500 с) отслеживается тенденция снижения интенсивности его роста при увеличении концентрации ПВП. Так, например, при увеличении концентрации ПВП от 0 до 1,25 % величина перехода льда (воды) в газогидрат по истечении времени 500 с уменьшается от 4,5 до 0,2 %. В дальнейшем наблюдается активизация роста газогидрата фреона-12 при увеличении концентрации ПВП.

Многообразие процессов, влияющих на кинетику образования и роста газогидрата фреона-12, приводит к тому (рис. 2), что максимальная степень гидратообразования (Pg_{max}) свежеприготовленных образцов модифицированного льда, регистрируемая в конце эксперимента (по истечении времени 110 минут), имеет ярко выраженный минимум при концентрации ПВП равной 0,05 %.

Следует отметить, что глубина этого минимума значительно превосходит абсолютную погрешность определения величины Pg_{max} , которая, по нашим оценкам, составляет $\pm 0,5$ %. Из рисунка 2 видно, что при концентрациях ПВП менее 0,2 % промотирующие свойства свежего модифицированного льда снижены по сравнению с чистым свежеприготовленным молотым льдом. Однако при концентрации более 0,2% отмечается повышение промотирующей активности ПВП, что приводит к росту Pg_{max} .

Для объяснения наблюдаемых особенностей изменений $P_{g_{max}}$ с увеличением концентрации ПВП (см. рис. 2) следует иметь в виду, что в замороженных водных растворах ПВП вода находится в различных агрегатных состояниях. При этом часть ее находится в состоянии льда, а другая часть связана в различной степени молекулами ПВП, вокруг которых формируются соответствующие гидратные оболочки (слои с различной степенью связанности молекул воды), в которых вода не замерзает даже при очень низких температурах [16, 17]. С учетом этого, одна из причин относительно низких значений $P_{g_{max}}$ при малых концентрациях ПВП ($\sim 0,05\%$), по всей видимости, связана с ростом

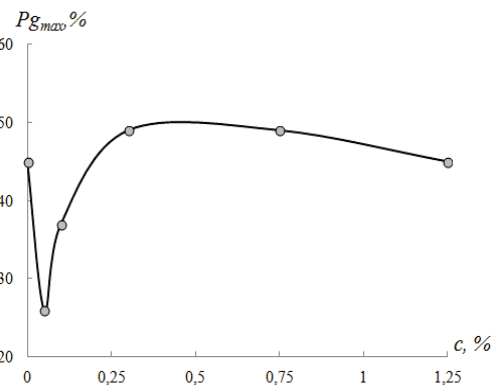


Рис. 2. Зависимость максимальной степени превращения льда в газовый гидрат $P_{g_{max}}$ от концентрации ПВП в свежеприготовленных образцах молотого мелкодисперсного льда. Температура образца 263 К

газогидрата преимущественно на основе льда, так как при этом количество незамерзшей воды, способной активно участвовать в процессе гидратообразования, незначительно. С ростом концентрации ПВП ($0,05\% \leq c \leq 0,3\%$) активность роста газогидрата фреона-12 возрастает, что вероятнее всего связано с увеличением общего количества незамерзшей воды, локализованной в гидратных оболочках молекул полимера. Следует отметить, что при концентрации ПВП более 0,3% отслеживается тенденция уменьшения значений $P_{g_{max}}$. Предположительно, это может являться следствием частичного перекрытия сольватных оболочек молекул ПВП либо переходом от истинного раствора к мицеллярному раствору, что в конечном итоге уменьшает количество незамерзшей воды, способной участвовать в процессе роста исследуемого газогидрата. Вполне возможно, что на скорость роста исследуемого газогидрата влияют собственно молекулы ПВП, которые встраиваются непосредственно в структуру газогидрата.

Согласно представленным данным (рис. 3) хранение модифицированного дисперсного льда с концентрацией ПВП от 0,05 до 0,3 % в течение 10 дней не привело по окончании эксперимента к образованию газогидрата фреона-12 в количестве, выходящем за пределы погрешности определения P_g .

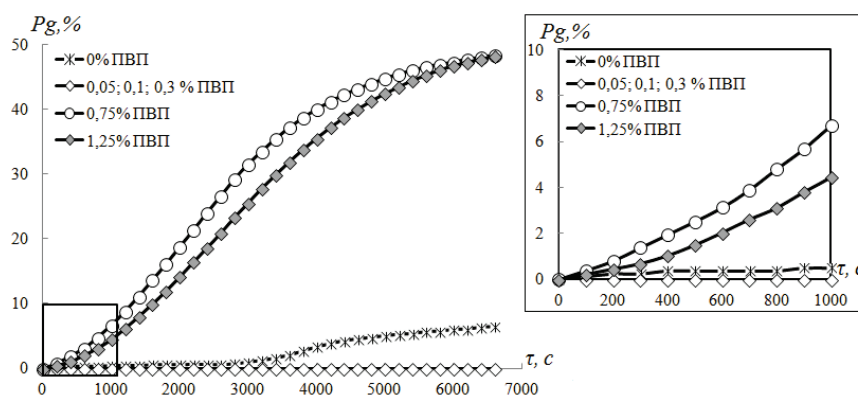


Рис. 3. Динамика роста степени превращения (P_g) мелкодисперсного льда в газовый гидрат при температуре 263 К от содержания ПВП. Образцы хранили 10 дней при температуре 255 К

Это в некоторой степени затрудняет однозначную интерпретацию полученных результатов. Отсутствие зародышеобразования в течение всего времени эксперимента вероятнее всего свидетельствует о значительном снижении адсорбционной активности на поверхности частиц льда.

Образцы мелкодисперсного молотого льда с концентрацией ПВП от 0,75 до 1,25 % сохранили свою реакционную способность даже после 10 дней выстаивания в морозильной камере. Более того, в отличие от чистого молотого льда они характеризуются высокой скоростью перехода льда в газогидрат. Вследствие этого степень перехода льда в газогидрат в данном случае превосходит на порядок величину превращения чистого льда при прочих равных условиях. Если судить по внешним признакам, то в данном случае, по всей видимости, отсутствует смерзание частиц льда. В то же время образцы мелкодисперсного молотого льда с концентрацией ПВП от 0,75 до 1,25 % существенным образом отличаются от свежеприготовленных образцов по причине отсутствия у них индукционного периода гидратообразования.

Отсутствие индукционного периода гидратообразования при концентрациях ПВП более 0,3 % связано, по всей видимости, с переходом от истинного раствора к мицеллярному раствору, что может в принципе изменить характер и степень связывания молекул воды мицеллярными образованиями. Чтобы детально ответить на этот вопрос, требуются дополнительные экспериментальные исследования, выходящие за рамки данной работы.

Выводы

- Согласно полученным экспериментальным данным хранение в течение 10 дней чистого мелкодисперсного молотого льда при температуре 255 К не приводит к появлению индукционного эффекта в процессе гидратообразования, но значительно уменьшает скорость роста газогидрата фреона-12. Вероятнее всего, это связано с уменьшением эффективной поверхности взаимодействия лед/газ в результате смерзания частиц льда и морфологическими изменениями структуры льда.
- Для свежеприготовленного модифицированного льда в области малых концентраций ПВП (~0,05 %) обнаружено заметное снижение степени перехода льда в газогидрат, что может быть следствием уменьшения доли связанных полимером молекул воды, способных участвовать в процессе роста гидрата фреона-12.
- Подтверждено сохранение кинетических ингибирующих свойств ПВП в свежеприготовленных замороженных водных растворах, и показано их полное отсутствие в образцах модифицированного льда с концентрацией ПВП $\geq 0,75$ % после 10 дней их хранения при температуре 255 К.
- Установлено, что в образцах модифицированного льда с концентрацией ПВП $\geq 0,75$ % наблюдается сохранение высокой скорости роста газогидрата после 10 дней хранения исследуемых образцов при температуре 255 К.
- В образцах модифицированного льда с концентрацией ПВП $0,05\% \leq c \leq 0,3\%$ наблюдается отсутствие образования газогидрата фреона-12 после 10 дней их хранения при температуре 255 К.
- Обнаружено, что при концентрации ПВП менее 0,2 % промотирующие свойства модифицированного льда снижены по сравнению с чистым льдом. В отличие от этого при концентрации ПВП более 0,2 % отмечается увеличение промотирующей активности модифицированного полимером льда.

Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ТюмНЦ СО РАН на 2018–2020 годы, протокол №2 от 8.12.2017. Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2 Проект: IX.135.2.3. Механизмы и кинетика гидратообразования газов в объемных фазах и пористых средах.

Библиографический список

1. Dawe R. A., Thomas S., Kromah M. Hydrate technology for transporting natural gas // Engineering Journal of the University of Qatar. – 2003. – Vol.16. – P. 11–18.
2. Effects of guest gas on pelletizing performance of natural gas hydrate (NGH) pellets / T. Murayama [et al.] // Proceedings of the 7th international conference on gas hydrate (ICGH 2011). – Edinburgh, Scotland, United Kingdom. – 2011. – July (17–21). Available at: <http://www.pet.hw.ac.uk/icgh7/papers/icgh2011Final00543.pdf>.
3. Rivera J. J., Janda K. C. Ice Particle Size and Temperature Dependence of the Kinetics of Propane Clathrate Hydrate Formation // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – P. 19062–19072.
4. Образование переохлажденной воды при диссоциации газовых гидратов по данным метода ядерного магнитного резонанса / В. А. Власов [и др.] // Криосфера Земли. – 2011. – Т. XV, № 4. – С. 83–85.
5. Заводовский А. Г., Мадьгулов М. Ш., Решетников А. М. Кинетика роста газогидрата фреона-12 при термоциклировании образца // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI, № 5. – С. 55–62.
6. Blackford J. R. Sintering and microstructure of ice: a review // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – P. 355–385.
7. Inhibition–Promotion: Dual Effects of Polyvinylpyrrolidone (PVP) on Structure-II Hydrate Nucleation / W. Ke [et al.] // Energy Fuels. – 2016. – Vol. 30 (6). – P. 7646–7655.
8. Мадьгулов М. Ш., Заводовский А. Г., Щипанов В. П. Образование газовых гидратов на основе мелкодисперсного льда с добавками поливинилпирролидона // Материалы 5-й конференции геокриологов России. Часть 8. Физико-химия и теплофизика мерзлых пород. Часть 9. Механика мерзлых пород. Часть 10. Газ и газогидраты в криолитозоне. Часть 11. Экологические и биологические проблемы криолитозоны. Часть 12. Геокриологическое картографирование образца // Криосфера Земли. – 2017. – Т. XXI, № 5. – С. 157–162.
9. Мадьгулов М. Ш., Заводовский А. Г., Щипанов В. П. Кинетика образования и роста газогидратов на основе модифицированного льда // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2017. – № 6. – С. 117–122.
10. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
11. Заводовский А. Г., Мадьгулов М. Ш., Решетников А. М. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12 // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 12. – С. 1845–1850.
12. Рост газовых гидратов в эмульсии вода/масло по данным метода дифференциального термического анализа / А. Г. Заводовский [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2014. – № 2. – С. 82–88.
13. Uchida T., Kusumoto S. Effects of Test Conditions on Fracture Toughness and Fracture Morphology of Polycrystalline Ice // JSME International Journal. – 1999. – Vol. 42, Issue 4. – P. 601–609.
14. Sloan E. D., Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice // AIChE Journal. – 1991. – Vol. 37, Issue 9. – P. 1281–1292.
15. Головин Ю. И., Шибков А. А., Шишкина О. В. Эффект полного восстановления поверхности льда после инденитирования льда в температурном интервале 243–268K // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, Вып. 7. – С. 1250–1252.
16. Jellinek H. H. G., Fok S. Y. Freezing of aqueous polyvinylpyrrolidone solutions // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1967. – Vol. 220, Issue 2. – P. 122–133.
17. Freezing patterns in quench frozen, freeze-dried polyvinylpyrrolidone / P. Scheie [et al.] // Journal of Microscopy. – 1982. – Vol. 126, Issue 3. – P. 237–242.

Сведения об авторах

Мадьгулов Марат Шаукатович, младший научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, г. Тюмень, тел. 8(3452)688727, e-mail: marat747@gmail.com

Заводовский Алексей Геннадьевич, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, г. Тюмень, тел. 8(3452)688727, e-mail: zag-2-57@yandex.ru

Щипанов Владимир Павлович, д. х. н., профессор кафедры общей и физической химии, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 8(3452)230497

Information about the authors

Madygulov M. Sh., Junior Researcher of Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre SB RAS, phone: 8(3452)688727, e-mail: marat747@gmail.com

Zavodovsky A. G., Candidate of Physics and Mathematics, Senior Researcher of Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre SB RAS, phone: 8(3452)688727, e-mail: zag-2-57@yandex.ru

Shchipanov V. P., Doctor of Chemistry, Professor at the Department of General and Physical Chemistry, Industrial University of Tyumen, phone: 8(3452)230497

УДК 622.691.4.052

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОМИНАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ДИАГНОСТИКИ ОБОРУДОВАНИЯ POSSIBILITIES OF APPLICATION OF THE METHODOLOGY FOR DETERMINING RATINGS OF A GAS TURBINE ENGINE TO IMPROVE THE QUALITY OF EQUIPMENT DIAGNOSTIC

А. И. Михайленко
A. I. Mikhaylenko

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: газотурбинный двигатель; диагностика; номинальный параметр;
расчетный параметр; методика
Key words: gas turbine engine; diagnostics; rating; design parameter; methodology