УДК 536.423

ВЛИЯНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ НА РАЗРУШЕНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Накоряков В.Е., Мисюра С.Я.

Институт теплофизики СО РАН, Новисибирск, Россия

АННОТАЦИЯ

Проведено экспериментальное исследование диссоциации гидрата метана в атмосфере воздуха при давлении 1 бар. При разрушении клатрата необходимо учитывать не только степень отклонения температуры и давления от равновесных значений, но и скорости переноса тепла и массы, а также характерные скорости физических процессов, таких как кристаллизация, диффузия, пластичность материала. Различные скорости тепломассообмена реализовывались путём изменения тепловых потоков. Максимальная скорость разложения гидрата наблюдалась при горении метана над поверхностью раздела фаз (гидрат – газ), которая на порядок превосходила скорость диссоциации без горения. Измерение концентрации метана осуществлялось весовым, объёмным и рентгеноструктурным методом. Измерение мгновенных скоростей диссоциации позволило выделить несколько характерных временных интервалов, с существенно различающимися скоростями реакций, а также выделить кратковременный режим аномально низкой скорости диссоциации – явление «самоконсервации».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время газовые гидраты метана находятся в центре внимания как научных центров, так и передовых промышленных корпораций. Исследования по гидратам затрагивают фундаментальные основы физики и одновременно развивают современные технологии, которые синтезируют знания смежных научных дисциплин: химическая физика, науки о кристаллах, неравновесная термодинамика, теория тепломассообмена, теория упругости и пластичности и многие другие области. Гидраты природного газа подводных месторождений являются альтернативным и перспективным энергетическим источником. Добыча газа из таких глубоководных месторождений приведёт к необходимости хранения и перевозки газа огромными танкерами в больших резервуарах. Для развития промышленных технологий необходимо решать следующие ключевые задачи: 1) уменьшение себестоимости производства гранулированного порошка гидрата метана – понижение энергетических затрат при производстве и увеличение скорости роста клатрата (скорости образования гранул в реакторах); 2) уменьшение стоимости хранения и транспортировки в огромных резервуарах; 3) самопроизвольное возгорание метана может привести к катастрофическим последствиям. Большинство современных технологий сталкиваются с крайне низкой скоростью роста массы гидрата, что связанно с низкими скоростями реакции. Можно отметить оригинальную методику [1] по синтезу газового гидрата позади ударной волны, проходящей через жидкость, заполненную пузырьками газа. Целью данных исследований было - получение сверх быстрых скоростей реакций и существенное повышение производительности установок по производству искусственных гидратов газа. Однако, остаются нераскрытыми важные вопросы: 1) термодинамическая устойчивость полученных оболочек газового гидрата после понижения давления (скорость распада); 2) степень заполненности больших и малых полостей элементарнной ячейки молекулами газа («гостями») при столь высоких скоростях образования клатрата (миллисекунды); 3) однородность состава порошка газового гидрата – соотношение концентрации льда и гидрата при данном синтезе; 4) дефектность кристаллической структуры (аморфность, концентрация дислокаций и т.д.); 5) количество растворившегося газа в жидкости при прохождении ударной волны, который не участвовал в фор-

мировании полостей клатрата. Особенности хранения и транспортировки гранулированного метана рассматривались [2]. Газовые гидраты образуют устойчивые структуры типа sI, sII, sH [3]. Гидрат метана имеет кубическую структуру sI. Формула элементарной ячейки $2D_1 \cdot 6T \cdot 46H_2O$. Ячейка состоит из 46 молекул воды, двух малых областей и шести больших. Скорость роста и разрушения газовых гидратов зависят от параметров: площади контакта фаз, давления, температуры, степени переохлаждения, структурных характеристик материала и др. [3]. Прошло не так много времени, как российскими учёными было открыто явление «самоконсервации» гидратов газа [4]. «Самоконсервация» - экстремально низкие скорости разрушения газового гидрата при значительном отклонении давления и температуры от равновесного термодинамического состояния. Данное явление и на сегодняшний день оставляет ещё много загадок и противоречий. Хранение газовых гидратов в танкерах при температурах выше 0 ºС потребует создания давления во внешнем газе выше 30 атмосфер. Хранение же при температурах - 80 ºС и ниже экономически невыгодно. Явление же самоконсервации позволяет хранить гидраты метана при существенно более низких давлениях и не требует создания сверхнизких температур, что позволит существенно понизить затраты по хранению и транспортировке. Механизм самоконсервации изучался в [5-9]. В большей части работ консервация создавалась путём быстрого понижения давления во внешней среде при квазиизотермических условиях. В настоящей работе исследовалось разрушение гидрата метана при существенно неизотермических условиях и постоянном атмосферном давлении 1 бар, что принципиально влияло на механизм распада.

Среди работ, связанных с горением газового гидрата метана, можно отметить [10-13], в которых исследовано поведение передней кромки фронта горения, но не определены скорости диссоциации и структурные параметры порошка при распаде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Порошок гидрата метана производился в реакторе-кристаллизаторе с использованием принудительной циркуляции жидкости. Полученный образец хранился при температуре жидкого азота. Образец также исследовался рентгеноструктурным и волюметрическим методом. Измерения массовой концентрации, произведённой весовым методом, соответствовало данным волюметрического метода и рентгеноструктурного анализа. В эксперименте начальная молярная концентрация метана соответствовала 14,2%. Гидратное число n равно в данной работе $6,09 \pm 0,05$; $\theta_1 = 87\%$; $\theta_2 = 0,97\%$. Экспериментальная установка и методика по изучению кинетики разрушения газового гидрата приведена в [14]. Средний диаметр частиц порошка гидрата метана соответствовал 1,9 мм. Загрузочный контейнер имел диаметр 45 мм, толщина стенок из теплоизоляционного материала 3 мм, высота тары – 6 мм. Температура поверхности порошка измерялась тепловизором. Внутри порошка располагались термопары – на оси, вблизи левой и правой боковых стенок. Термопары позволяли определять среднюю объёмную температуру образца.

В [14] показано, что при неизотермическом распаде клатрата без горения имеется пять характерных временных интервалов диссоциации: 1) Начало разложения при средней объёмной температуре образца, близкой к – 80 °С. На поверхности клатрата образуется пористая корка аморфного льда кубической структуры *Ic*, которая неустойчива и постепенно переходит в лёд гексагональной структуры *Ih*. Кристаллические зёрна имеют размеры порядка 1 – 10 μm. Из-за повышенной пористости скорость диссоциации высокая; 2) При температуре -(45 – 40) °С начинается режим отжига – режим частичной самоконсервации. Образуется слой льда без пор и диффузия метана через корку становится на много порядков ниже; 3) Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию стабильной системы пор и к максимальной скорости разложения; 4) Давление метана в порах резко падает, что приводит к заметному уменьшению скорости диссоциации. Давление метана в порах приближено к атмосферному. Данный участок развивается вблизи начала плавления льда.

При наличие горения метана на поверхности газового гидрата реализуется не пять, а три участка: 1) Начальный этап распада; 2) Частичная самоконсервация; 3) Как только самоконсервация заканчивается и повышается скорость диссоциации, то возникает горение и скорость распада в течение 1-2 секунд возрастает во много раз. Измерения профилей температуры при горении позволило оценить толщины тепловых погра-

ничных слоёв и тепловые потоки. При горении тепловой поток к поверхности порошка увеличился в 50-55 раз, а скорость диссоциации $\Delta V / V$ (% / сек) в 9 раз, где ΔV – объём выделившегося метана за единицу времени, V – полный объём метана в потоке. Кривые плотности потока метана показаны на Рис. 1, где полный поток газа отнесён к суммарной поверхности гранул.

На Рис. 2 представлены кривые изменения температуры поверхности образца в различные моменты времени. Время τ = 0 сек. соответствует окончанию горения. В момент прекращения горения метана температура поверхности образца достигала 2 ºС и далее понижается до 0 ºС. Визуализация измерений показывала, что при горении на поверхности гранул появлялись капли воды. В течение короткого интервала времени площадь капель увеличивалась и образовывалась тонкая плёнка жидкости с толщиной порядка 0,01 мм.

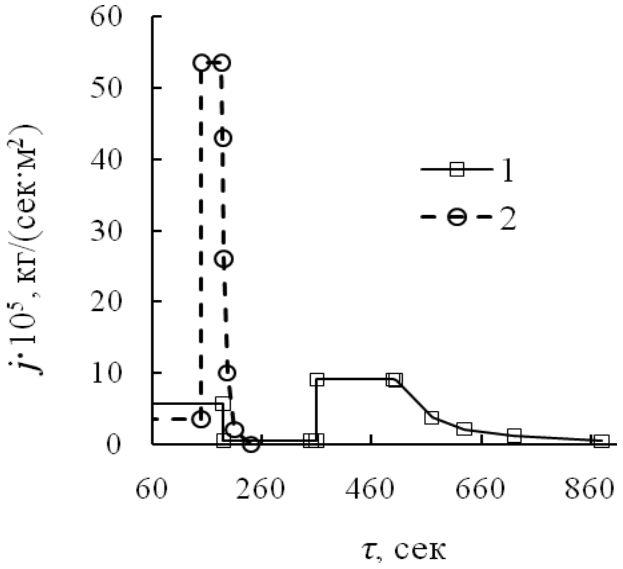

Рис.1 Изменение скорости распада гидрата метана от времени: 1) без горения; 2) с горением метана.

На Рис. 3 приведены фотографии, сделанные с помощью тепловизора в различное время. Фотографии (a, b) сделаны до горения, а изображения (c, d) после горения. Видно (Рис. a, b), что движение теплового фронта неравномерно - температура распределена неравномерно по поверхности, и имеются большие локальные и средние градиенты температуры по диаметру резервуара. После завершения горения температурное поле становится равномерным. Высокий тепловой поток при горении устранил высокие температурные неоднородности. В момент горения наблюдалось слипание отдельных частиц гидрата метана и образовывались крупные объединения размером около 10 мм.

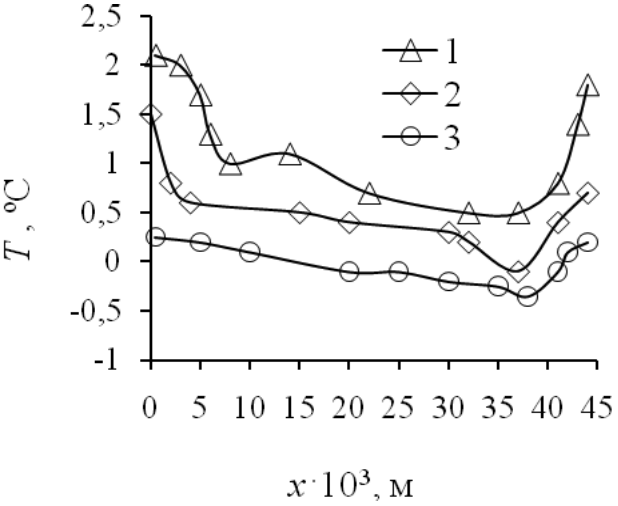

Рис.2 Изменение температуры поверхности образца по диаметру резервуара: 1 - τ = 1 сек; 2 - τ = 5 сек; 3 - τ = 20 сек (τ = 0 сек соответствует времени прекращения горения).

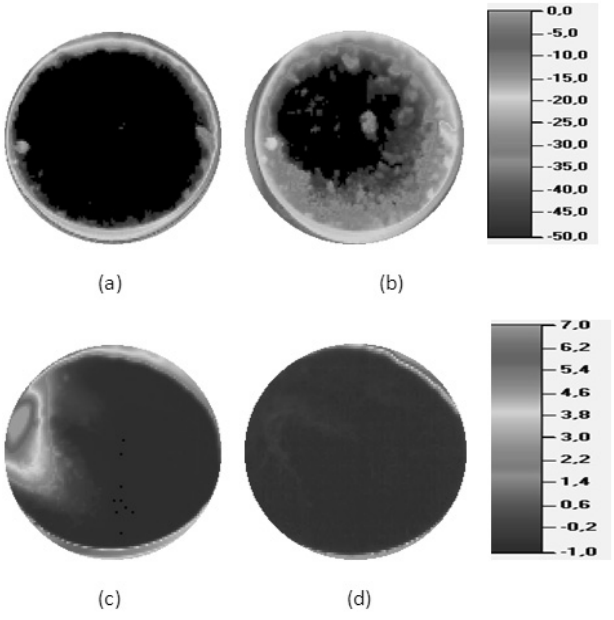

Рис.3 Тепловизионные изображения поверхности порошка гидрата метана в различные моменты времени: a) 80 сек, b) 120 сек, c) 186 сек (завершение горения), d) 211 сек (25 сек после горения).

В [15] движущей силой гидратообразования являлась разница в свободной энергии Гиббса, которая связывалась с летучестями компонентов и термодинамическими параметрами P, T, V в виде соотношения (1)

$$\triangle G = RT\sum x_i \ln\left(\frac{f_i^{eq}}{f_i}\right) + \triangle V\left(P - P^{eq}\right), \quad (1)$$

где x_i – мольная доля компонента i в газовой фазе; $\Delta V = V_h - V_w$ – разница в молярных объёмах гидрата и жидкости; f_i and f^{eq} – соответствуют летучестям компонентов в эксперименте и при равновесных условиях; P and P^{eq} соответствуют давлениям в эксперименте и равновесному давлению. Скорость (v) увеличения толщины гидратной плёнки, по аналогии со скоростью реакции, можно связать с ΔG в виде экспоненциальной зависимости

$$v \sim a \cdot e^{(-b\triangle G/RT)}, \quad (2)$$

где a, b – экспериментальные константы. Выражение (1) однозначно бы описывало процессы гидратообразования и диссоциации, если бы внутренняя структура гидратов была однородна. В действительности, рост гидратной плёнки сопровождается появлением точечных дефектов и пустот, заполненность полостей гидрата молекулами газа также зависит от внешних условий. Гораздо более сложная картина наблюдается при разрушении клатрата. При диссоциации образуется не однородная плёнка льда, а зернистая структура. Размеры зёрен имеют порядок 10 – 100 мкм. [8, 16]. Форма зёрен и их размеры зависят от условий разрушения газового гидрата, например от ΔP и от степени переохлаждения газового гидрата от точки плавления льда, а также от величины теплового потока (скорости нагрева). При существенном изменении площади поверхности микрозёрен изменится и поверхностная энергия, которая будет влиять на скорость разрушения. При неизотермическом процессе диссоциации и структура зёрен непрерывно изменяется. При разрушении газового гидрата на поверхности гранул могут наблюдаться куполообразные и дендритные структуры [8, 16]. При быстрых скоростях охлаждения, используемых в криобиологии, формируется аморфный лёд, состоящий из микроскопических структур – дендритов и сферулитов. При диссоциации газовых гидратов, помимо указанных структур, в корке льда образуются поры. Прямой переход твёрдого кристаллического гидрата в кристаллы льда маловероятен из-за большого энергетического барьера. Более вероятен переход через промежуточное жидкое состояние, когда за счёт подвижности (диффузии) молекулы льда и газа могут разделиться. В этом промежуточном (метастабильном) состоянии процесс диссоциации будет определяться характерными скоростями: кристаллизации и диффузии. Так как размер зёрен имеет порядок 10 мкм, то определив величины характерных скоростей - можно ввести характерные времена: τ_{cri}, τ_{dif}, τ_{pla} (кристаллизации, диффузии и пластичности). Тогда, для температуры поверхности порошка $T < 0$ °C, критерии $K_1 = \tau_{dif}/\tau_{cri}$, и $K_2 = \tau_{pla}/\tau_{cri}$, будут определять кинетику диссоциации. Ели $K_1 >> 1$, то молекулы газа из-за низкой подвижности не будут успевать покидать гранулы и образуется система пор, которая ускорит диссоциацию. При K_1 порядка единицы (режим отжига) возникают благоприятные условия для «самоконсервации». При $K_2 \geq 1$, высокая подвижность пор приведёт к максимально высоким скоростям выделения газа и к разрушению сплошной корки льда. С учётом внутренних структур кинетика диссоциации будет зависеть от величин K_1 и K_2, т.е. разница свободной энергии в выражении (1) будет функцией

$$\Delta G = f(K_1, K_2, \Delta P, f_i^{eg}/f_i, \ldots).$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследован процесс разрушения газового гидрата метана при неизотермических условиях. Тепловизионная съёмка, весовой и объёмный метод позволили выделить несколько характерных режимов диссоциации, связанных с разными микроструктурами и отличными скоростями разрушения клатрата.

- Кинетика диссоциации зависит не только от отклонения термодинамических параметров P, T от равновесных значений, но и от внешних и внутренних тепловых потоков.
- При низких внешних тепловых потоках реализуется в режиме отжига «самоконсервация» метана.
- При горении скорость разрушения гидрата метана многократно возросла, что исключает самоконсервацию в момент горения.
- Кинетика диссоциации в режимах образования пор определяется характерными критериями K_1 и K_2, которые связывают одновременно происходящие процессы: кристаллизации, диффузии и ползучести.

Экспериментальные данные могут быть полезными для развития технологий транспортировки и хранения порошка гидрата метана в гранулированном виде. Представляет интерес дальнейшее изучение влияния структур зёрен льда и пор на кинетику диссоциации в широком диапазоне температур и давлений (форма и плотность распределения зёрен и пор по размерам, плотность пор). На сегодняшний день имеются только данные визуализации по микроструктурам поверхности гранул. Однако, поверхностные процессы существенно отличаются от объёмных. Поэтому будут иметь важное значение исследования внутренних микроструктур (в поперечных сечениях гранул). В [17] с помощью компьютерной томографии (MFXCT) получены фотографии перехода гидратного состояния в лёд в поперечных сечениях. Однако, низкая разрешающая способность (0,1 – 1 мм.) не позволяет отслеживать динамику структур, имеющих размеры 0,01 – 10 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernov A.A., Dontsov V.E., The processes of dissolution and hydrate forming behind the shock wave in the gas-liquid medium with gas mixture bubbles // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2011, - 54, P. 4307 – 4316.
2. Takahashi M., Moriya H., Katoh Y., Iwasaki T., Development of Natural Gas Hydrate (NGH) Pellet Production System by Bench Scale Unit for Transportation and Storage of NGH Pellet // In Proceeding 06 6th International Conference on Gas Hydrates, -Vancouver, Canada, 6 – 10 July, 2008.
3. Istomin V.A., Yakushev V.S., 1992. Gas Hydrates in Nature, -Moscow: Nedra.
4. Yakushev V.S., Istomin V.A., Physics and Chemistry of Ice // Hokkaido University Press, Sapporo. - 1992. – P. 136.
5. Zhang G., Rogers R.E., Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268,2K // Chemical Engineering Science. - 2008. – 63. - P. 2066-2074.
6. Kuhs W. F., Genov G., Staykova D. K., Hansen T., Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates // Phys.Chem. Chem.Phys. – 2004. – 6. - P. 4917–4920.
7. Takeya S., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narit H., Self-preservation effect and dissociation rates of CH_4 hydrate // Journal of Crystal Growth. - 237–239. - 2002, P. 379–382.
8. Shimada W., Takeya S., Kamata Y., Uchida T., Nagao J., Ebinuma T., Narita H., Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate // J. Phys. Chem. -2005. – B. - 109. - P. 5802-5807.
9. Stern L.A., Circone, S., Kirby S.H., Durham W.B., Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. // J. Phys. Chem. – 2001. - B. – 105. - P. 1756-1762.
10. Maruyama Y., Yokomori T., Ohmura R., Ueda T., Flame spreading over combustible hydrate in a laminar boundary layer // 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH) . – 2011. - Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21.
11. Takeuchi M., Ueda T., Amari T., Mizomoto M. Stability of diffusion flame formed in a laminar flat plate boundary layer (Effect of fuel dilution) // Transaction of the JSME. – 1998. – 64. - 626, - P. 3485-3490.
12. Nakamura Y., Katsuki R., Yokomori T., Ohmura R., Takahashi M., Iwasaki T., Uchida K., Ueda T., Combustion characteristics of methane hydrate in a laminar boundary layer. // Energy & Fuels. – 2009. – 23. - P. 1445-1449.
13. Maruyama, Y., Fuse, M. J., Yokomori, T., Ohmura, R., Watanabe, S., Iwasaki, T., Iwabuchi, W., Ueda, T., Experimental investigation of flame spreading over pure methane hydrate in a laminar boundary layer // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. - 34, P. 2131-2138.
14. Nakoryakov V.E, Misyura S.Ya., Elistratov S. L., Manakov A.Yu., Shubnikov A.E., Combustion of Methane Hydrates // Journal of Engineering Thermophysics. – 2013. - V. 22. - № 2. - P. 87-92.
15. Christiansen E.D., Sloan E.D., in: Proceedings of the 74th Annual Convention of the Gas Processors Association, San Antonio, 13-15. - March. - 1995.
16. Falenty A., Kuhs W.F., «Self-preservation» of CO_2 gas hydrates-surface microstructure and ice perfection // J. Phys. Chem. – 2009. – B. - 113, P. 15975-15988.
17. Hiroshi Ohno, Hideo Narita, Jiro Nagao. Different modes of gas hydrate dissociation to ice observed by microfocus X-ray computed tomography // J. Phys. Chem. Lett. - 2011, - 2, P. - 201-205.