

УДК 622.691.4.052:548.562

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТОВ МЕТАНА В ДИСПЕРСНЫХ
ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА****Академик РАН В. П. Мельников^{1,2,3}, Л. С. Поденко^{1,2,*},
А. О. Драчук^{1,2}, Н. С. Молокитина^{1,2}**

Поступило 25.12.2018 г.

Представлены первые результаты изучения кинетики образования гидратов метана в дисперсиях замороженных водных растворов (ЗВР) поливинилового спирта (ПВС), получаемых механическим измельчением ЗВР ПВС. Обнаружен эффект многократного увеличения скорости перехода воды в гидрат метана в дисперсиях ЗВР ПВС по сравнению с обычным молотым льдом. Показано, что значения скорости и степени перехода воды в гидрат в статических условиях гидратообразования (без перемешивания) в дисперсиях ЗВР ПВС больше по сравнению с водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) или “сухой водой” — материалах, перспективных для применения в газогидратных технологиях хранения и транспорта природного газа. Установлено, что гидратообразование в ЗВР ПВС протекает без индукционного периода, в отличие от “сухой воды” и водных растворов ПАВ.

Ключевые слова: гидраты метана, кинетика гидратообразования, поливиниловый спирт (ПВС), замороженные водные растворы.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872164-168>

Газовые гидраты способны при сравнительно небольших давлениях концентрировать большое количество газа [1]. Так, при образовании одной единицы объёма гидратов природного газа поглощается свыше 170 единиц объёма газа (STP, IUPAC). Это обстоятельство инициировало разработку технологий транспортирования, хранения и утилизации природных и техногенных газов в форме газовых гидратов. В связи с интенсивным освоением Арктики особый интерес представляет использование газогидратных технологий в условиях холодного климата. Эффективность указанных технологий зависит от скорости получения гидратов. При температурах выше температуры плавления льда начало образования газовых гидратов часто происходит с большой (порядка нескольких часов) задержкой, известной как индукционный период [2]. Индукционный период гидратообразования существенно меньше при образовании гидратов в дисперсном льду при его плавлении [3, 4]. Однако в этом случае гидраты растут значительно медленнее по сравнению, например, с водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ) [5, 6] или “сухой водой” [7, 8]. Причиной медленного роста гидратов является образование на поверхности плавающих

частиц льда корки гидрата, слабопроницаемой для газа [4].

Известно, что замораживание водных растворов ПВС приводит к формированию фазово-неоднородной системы, включающей кристаллы льда микронных размеров и занимающую межкристаллическое пространство незамёрзшую воду с высококонцентрированным ПВС [9]. По аналогии можно ожидать, что гидратообразование в ЗВР ПВС при температурах, близких к температуре плавления льда, будет способствовать формированию фазово-неоднородной системы, включающей поликристаллы газового гидрата и льда и занимающую межкристаллическое пространство незамёрзшую воду с высококонцентрированным ПВС. Это может затруднить формирование на поверхности ЗВР ПВС сплошной, непроницаемой для газа и воды гидратной корки, препятствующей гидратообразованию, и, как следствие, привести к существенному росту скорости гидратообразования.

Однако образование газовых гидратов в ЗВР ПВС оставалось не изученным. Нами проведены пионерные исследования кинетики образования гидратов метана в дисперсных ЗВР ПВС. Впервые обнаружено, что замена обычного дисперсного льда на ЗВР ПВС может приводить к многократному увеличению скорости образования газовых гидратов, и при этом образование газовых гидратов в ЗВР ПВС (в статических условиях гидратообразования — без перемешивания) может протекать быстрее и с большей

¹ Институт криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук, Тюмень

² Тюменский государственный университет

³ Тюменский индустриальный университет

*E-mail: lpodenko@yandex.ru

степенью перехода воды в гидрат по сравнению с наиболее перспективными системами, предназначенными для применения в газогидратных технологиях хранения и транспорта газа (например, водные растворы ПАВ и “сухая вода”). Это открывает новое направление в разработке газогидратных технологий, основанное на использовании замороженных водных систем для получения газовых гидратов, которые могут быть особенно востребованы в условиях холодного климата.

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния ПВС на скорость и степень перехода воды в гидрат метана в дисперсных ЗВР ПВС. Гидраты метана получали вблизи температуры плавления льда в статических условиях (без перемешивания). Определено содержание незамерзшей воды в ЗВР ПВС методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Получена информация о морфологии льда в ЗВР ПВС с помощью оптической микроскопии.

Для сравнения мы приводим данные измерений кинетики образования гидратов метана при температурах, близких к температуре плавления льда, для молотого льда, а также при температурах выше 273 К для дистиллированной воды, водных растворов ПВС, водных растворов анионноактивного ПАВ, додецилсульфата натрия (SDS), дисперсии “сухая вода”.

Дисперсии ЗВР ПВС и льда получали механическим измельчением предварительно замороженных при температуре 253 К водных растворов ПВС и дистиллированной воды соответственно. В настоящей работе для приготовления раствора ПВС использовался ПВС-порошок марки 16/10 (ОАО “Невинномысский Азот”, Россия), который дополнительно очищали по методике, описанной в [10].

Содержание ПВС в растворе задавали 1,0 и 3,0 мас.%. Для приготовления молотого льда и дис-

персий ЗВР ПВС дистиллированную воду и растворы ПВС замораживали при температуре 253 К, а затем измельчали в бытовом блендере VX2050 со скоростью 18 700 оборотов в минуту в течение 30 с. Для получения гидратов и изучения кинетики их роста использовалась фракция с размером частиц ЗВР ПВС или льда 80–140 мкм, выделенная при просеивании молотых образцов через набор сит при температуре окружающей среды 253 К. “Сухую воду” получали по методике [8]. Для приготовления “сухой воды” использовали дистиллированную воду и гидрофобизированный диоксид кремния HDK® H18 (“Wacker Chemie AG”, Германия) в количестве 5 мас.%. Для приготовления водных растворов ПАВ использовалась добавка SDS в количестве 0,05 мас.%. ЯМР-измерения содержания незамерзшей воды в образцах дисперсий ЗВР ПВС выполнены на импульсном ЯМР-релаксометре Bruker Minispec с резонансной частотой 20 МГц. Фотографии поликристаллов льда в ЗВР ПВС и замороженной воды получены с помощью цифрового оптического микроскопа Motic DM 111.

На рис. 1 представлены фотографии характерных участков замороженной воды и водного раствора ПВС (1 мас.%), полученные с помощью оптического микроскопа. Хорошо видно, что размеры поликристаллов льда в замороженной воде существенно превышают размеры поликристаллов льда в ЗВР ПВС. Основной характерной чертой строения ЗВР ПВС является наличие линейных регулярных структур, состоящих из близких по размеру (около 10 мкм) микрокристаллов льда. Размер частиц дисперсии ЗВР ПВС, использованной нами для получения гидратов (80–140 мкм), намного превосходил размер микрокристаллов льда, образованных при замораживании водных растворов ПВС. Это значит, что частицы дисперсий ЗВР ПВС состояли из большого

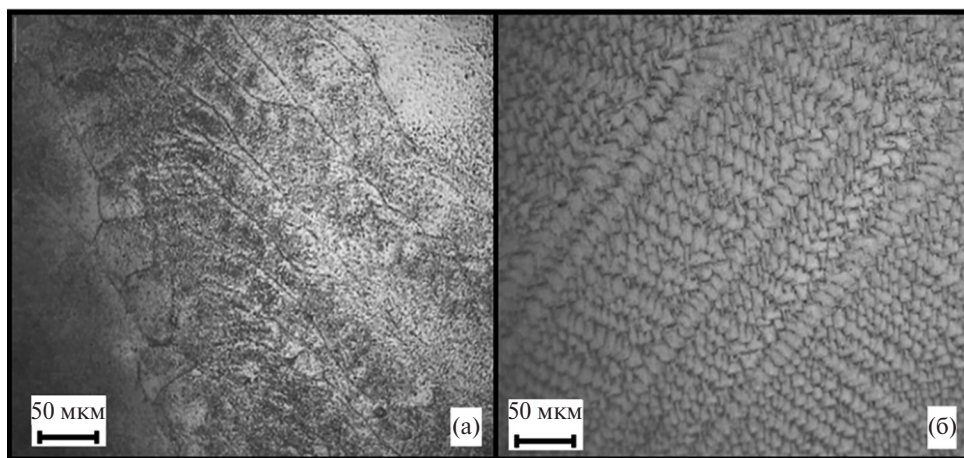


Рис. 1. Фотографии замороженной воды (а) и ЗВР ПВС, содержащего 1 мас.% ПВС (б).

числа мелких кристаллов льда и занимающей межкристаллическое пространство незамёрзшей воды с высококонцентрированным ПВС. Массовая доля незамёрзшей воды в ЗВР ПВС, содержащих 1 и 3 мас.% ПВС, при температуре 272,2 К составляла 1,6 и 4,8 мас.%, при температуре 270,2 К — 1,1 и 3,4 мас.% соответственно.

В качестве гидратообразующего газа использовали метан (99,9 мол.%). Описание установки для получения гидратов и изучения кинетики их роста приведено в [11]. Для получения газовых гидратов в реактор загружали примерно 7 г исходного вещества. Загрузку дисперсий ЗВР и льда проводили в термостатируемой камере Teledog при температуре 253 К.

Для установления температуры плавления льда в условиях гидратообразования реактор, содержащий ЗВР ПВС (3 мас.%) либо дисперсный лёд, заправляли метаном до давления приблизительно 4,9 МПа при температуре 253 К и затем медленно нагревали со скоростью 2 град/ч в изохорных условиях и при этом фиксировали зависимость разности температур образца и среды от времени и давление в реакторе. Температура образцов оставалась близкой к температуре среды при нагреве образцов приблизительно до 272,5 К. При этом наблюдалось заметное снижение давления в реакторе, свидетельствующее об образовании гидратов. Вблизи температуры 272,5 К для дисперсного льда и ЗВР ПВС наблюдали эндотермический пик плавления льда. При этом давление в реакторе составляло примерно 4,0 и 4,7 МПа для молотого льда и ЗВР ПВС соответственно. Дальнейший нагрев сопровождался резким снижением давления в реакторе в результате увеличения скорости гидратообразования.

Для изучения кинетики образования гидратов “сухую воду” и водные растворы SDS или ПВС загружали в реактор при комнатной температуре. Далее реактор с образцами “сухой воды”, растворов SDS или ПВС помещали в термостат с температурой 273,2 К, а для образцов молотого льда и дисперсий ЗВР ПВС температура получения гидратов задавалась равной 270,2 и 272,2 К. После установления заданной температуры реактор вакуумировали и заправляли метаном до давления приблизительно 4,9 МПа.

Гидратообразование во всех случаях происходило в изохорных условиях без перемешивания. Получение гидратов продолжали в течение 1000 мин; если по окончании этого времени образование гидратов продолжалось, время гидратообразования увеличивали дополнительно на 1000 мин.

Количество газа, перешедшего в гидрат (Δn), определяли по падению давления в реакторе при известных значениях температуры, используя для газовой фазы уравнение состояния Пенга—Робинсона.

Полагая, что состав гидратов метана определяется стехиометрическим соотношением $\text{CH}_4 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$ [12], мы рассчитывали степень перехода воды в гидрат α (отношение массы воды, перешедшей в гидрат, к исходной массе воды в образце):

$$\alpha = (6,0 \cdot M_w \cdot \Delta n) / m_w,$$

где M_w — молярная масса воды, m_w — исходная масса воды в исследуемом образце.

О начале гидратообразования судили по быстрому уменьшению давления в реакторе, сопровождающемуся повышением температуры. Для раствора SDS началу гидратообразования предшествовал индукционный период, величина которого изменялась в экспериментах случайным образом в диапазоне от 100 до 800 мин, а для “сухой воды” индукционный период не превышал 15 мин. В случае экспериментов с водным раствором ПВС изменение давления в реакторе в течение 1000 мин не превысило 4%. Для дисперсий замороженных растворов ПВС и молотого льда наблюдали заметное понижение давления и увеличение температуры в реакторе сразу после заправки, что свидетельствовало о гидратообразовании без индукционного периода.

На рис. 2 показан типичный характер изменения степени перехода воды в гидрат в исследуемых дисперсиях ЗВР ПВС и для молотого льда при образовании гидратов метана. Из представленных данных следует, что замена молотого льда на дисперсию ЗВР

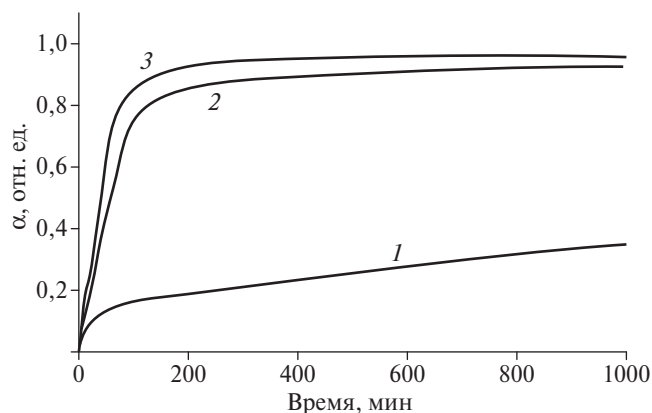


Рис. 2. Изменение степени перехода воды в гидрат метана при гидратообразовании для образцов молотого льда (1) и дисперсий ЗВР ПВС (2, 3) в изохорных условиях. Начальная температура 272,2 К. Начальное давление 4,9 МПа. Содержание ПВС в растворе, мас. %: 2 — 1,0; 3 — 3,0.

ПВС позволяет значительно (в разы) снижать время перехода основной массы исходной воды в гидрат. Для молотого льда время, необходимое для перехода в гидрат 0,8 массовой доли исходной воды $t_{0,8}$, превышало 1000 мин, а степень перехода воды в гидрат α_f спустя 1000 мин после начала гидратообразования составила лишь 0,35. При таких же условиях гидратообразования для ЗВР ПВС время $t_{0,8}$ не превысило 120 мин, а конечная степень гидратообразования α_f была близка к 0,95.

На основании полученных данных для степени перехода воды в гидрат нами была рассчитана скорость перехода воды в гидрат $d\alpha/dt$ для исследованных образцов ЗВР ПВС и молотого льда. На рис. 3 представлены данные изменения скорости перехода воды в гидрат в образцах ЗВР ПВС, содержащих 1 и 3 мас.% ПВС, и молотого льда при заданных начальных температурах 270,2 и 272,2 К. Согласно представленным данным, для всех образцов ЗВР ПВС скорость образования гидратов была в несколько раз больше по сравнению с молотым льдом в течение основного времени гидратообразования (примерно 120 мин для ЗВР ПВС). По-видимому, гидратообразование в дисперсии ЗВР ПВС приводило к формированию фазово-неоднородной системы, включающей кристаллы газового гидрата и занимающую межкристаллическое пространство незамёрзшую воду с высококонцентрированным ПВС, и это препятствовало формированию сплошной непроницаемой для газа и воды гидратной корки на поверхности частиц ЗВР ПВС.

Скорость образования гидратов для ЗВР ПВС в экспериментах с начальной температурой 272,2 К

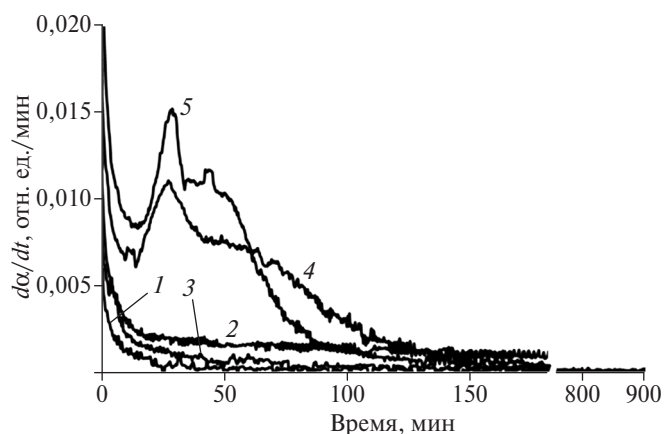


Рис. 3. Изменение скорости перехода воды в гидрат метана в образцах молотого льда (1, 3) и дисперсий ЗВР ПВС (2, 4, 5) в изохорных условиях. Начальная температура 270,2 К (1, 2), 272,2 К (3–5). Начальное давление 4,9 МПа. Содержание ПВС в растворе, мас. %: 2 и 4 — 1,0; 5 — 3,0.

была в разы выше по сравнению с экспериментами с начальной температурой 270,2 К. При этом в отличие от экспериментов с начальной температурой 270,2 К наблюдали заметный рост скорости гидратообразования спустя примерно 15 мин после начала гидратообразования, а не монотонное её снижение. Показания температуры в образцах ЗВР ПВС в течение основного времени гидратообразования не опускались ниже 272,5 К (температуры плавления льда), т.е. гидратообразование ЗВР ПВС (1 и 3 мас.%) при начальной температуре 272,2 К протекало в режиме плавления льда, что, как известно [3, 4], способствует гидратообразованию. Это явилось причиной резкого увеличения скорости роста гидратов при повышении начальной температуры гидратообразования от 270,2 до 272,2 К.

На основании экспериментальных кинетических кривых перехода воды в гидрат рассчитаны значения $t_{0,8}$ и α_f для ЗВР ПВС. Для сравнения эти параметры рассчитаны также для молотого льда и водного раствора SDS. Результаты проведённых расчетов представлены в табл. 1. Время перехода $t_{0,8}$ доли начальной массы воды, содержащейся в образцах, в гидрат метана для образцов ЗВР ПВС, содержащих 3 мас.% ПВС, при заданной температуре получения гидратов 272,2 К приблизительно в три раза меньше по сравнению с гидратами, полученными при температуре 273,2 К в образцах “сухой воды”, и такого же порядка, как $t_{0,8}$ для гидратов, полученных в водных растворах SDS (материалах, перспективных для применения в газогидратных технологиях). При этом для образцов ЗВР ПВС гидратообразование протекало без индукционного периода, в отличие от “сухой воды” и водных растворов SDS, и конечная степень перехода воды в гидрат α_f превышала значения α_f , полученные для “сухой воды” и водных растворов SDS.

Таким образом, в результате изучения образования гидратов метана в дисперсиях ЗВР ПВС установлено следующее:

1. Показано, что образование газовых гидратов в дисперсиях ЗВР ПВС в статических условиях гидратообразования (без перемешивания) может протекать быстрее и с большей степенью перехода воды

Таблица 1. Значения времени $t_{0,8}$ и конечной степени α_f перехода воды в гидрат метана в изохорных условиях. Начальное давление 4,9 МПа

Образец	Начальная температура, К	$t_{0,8}$, мин	α_f (через 1000 мин)
ЗВР ПВС (3 мас.%)	272,2	73	0,96
Водный раствор SDS	273,2	48	0,83
“Сухая вода”	237,2	250	0,87

в гидрат по сравнению с водными растворами ПАВ и “сухой водой”.

2. Обнаружено многократное превышение скорости перехода воды в гидрат метана в дисперсиях ЗВР ПВС по сравнению с обычным молотым льдом. Так, скорость образования гидратов метана при начальной температуре получения гидратов 270,2 К для дисперсии ЗВР ПВС (1 мас.%) была выше в несколько раз скорости гидратообразования для молотого льда в течение основного времени гидратообразования.

Источники финансирования. Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ТюмНЦ СО РАН на 2018–2020 годы, протокол № 2 от 08.12.2017 (Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2. Проект: IX.135.2.3. Механизмы и кинетика гидратообразования газов в объёмных фазах и пористых средах) при частичной поддержке гранта РФФИ № 18–55–11005/18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
2. Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.Н., Фесенко-мл. Е.Е. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 846–869.
3. Hwang M.J., Wright D.A., Kapur A., Holder G.D. // J. Incl. Phen. and Mol. Rec. in Chem. 1990. V. 8. P. 103–116.
4. Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B. // Science. 1996. V. 273. № 5283. P. 1843–1848.
5. Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н. // ДАН. 1992. Т. 323. № 3. P. 549–553.
6. Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B.D., Kumar R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 49. P. 12217–12232.
7. Wang W., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11 608–11 609.
8. Поденко Л.С., Драчук А.О., Молокитина Н.С., Нестеров А.Н. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 2. С. 255–261.
9. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 573–586.
10. Лозинский В.И., Дамшкани Л.Г., Курочкин И.И., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 5. С. 589–601.
11. Поденко Л.С., Драчук А.О., Молокитина Н.С., Нестеров А.Н. // Криосфера Земли. 2017. Т. XXI. № 2. С. 43–51.
12. Circone S., Kirby S.H., Stern L.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 9468–9475.

PRODUCTION OF METHANE HYDRATES IN DISPERSED FROZEN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL

Academician of the RAS V. P. Mel'nikov^{1,2,3}, L. S. Podenko^{1,2},
A. O. Drachuk^{1,2}, N. S. Molokitina^{1,2}

¹ Institute Earths Cryosphere, Tyumen Scientific Center, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russian Federation

² Tyumen State University, Tyumen, Russian Federation

³ Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation

Received December 25, 2018

The results of studying of the methane hydrate formation kinetics were presented. Dispersed frozen polyvinyl alcohol (PVA) solutions were used to form methane hydrate. The experiments were carried out in an unstirred reactor at the temperature near the ice melting point. Based on the obtained results it was found out that the water to hydrate transition time highly reduced (by several times) in the dispersed frozen PVA solutions than that in dispersed ice. It was established that the hydrate formation rate and the water to hydrate transition degree might be higher in the dispersed frozen PVA solutions than in aqueous solutions of surface-active agents and “dry water”.

Keywords: methane hydrate, gas hydrate kinetics, polyvinyl alcohol (PVA), frozen water solution.