

Отчет о результатах, полученных в 2014 году по проекту “Ресурсосберегающие газогидратные технологии хранения и утилизации природных газов в условиях холодного климата Арктики”. (Рук. академик РАН В.П.Мельников)

Актуальность исследований.

Газовые гидраты – кристаллические соединения, состоящие из молекул воды и вещества, которое при нормальных условиях (н.у., 0 °С и 1 атм), как правило, является газом. В одном объеме газовых гидратов при н.у. содержится до 160 объемов газа, что делает их привлекательными для применения в активно разрабатываемых в настоящее время альтернативных технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных и попутных нефтяных газов в форме газовых гидратов.

Для получения и хранения газовых гидратов требуются относительно низкие температуры и повышенное давление. Понижение температуры позволяет снизить необходимое давление гидратообразования. Таким образом, применение гидратных технологий представляется наиболее перспективным, прежде всего, в условиях низких окружающих температур, например в Арктике.

Развитие газогидратных технологий на современном этапе тормозится отсутствием эффективных способов получения газовых гидратов, обеспечивающих высокую скорость и степень превращения воды в гидрат. Недавние исследования показали, что решение проблемы возможно, если для получения гидратов использовать микродисперсию «сухая вода» – микрокапли воды (до 98 мас.%) в среде гидратообразующего газа, слиянию которых препятствует добавка наночастиц гидрофобизированного кремнезема. Однако поведение «сухой воды» при температурах ниже 0 °С, и особенно при фазовых превращениях, связанных с кристаллизацией/плавлением водной фазы, остается плохо изученным и мало понятным. В этой связи актуальной задачей становится развития научных основ и разработка новых способов получения устойчивых водных дисперсных систем на базе микродисперсии «сухая вода», позволяющих получать газовые гидраты с высокой скоростью и высокой степенью перехода воды в гидрат при температуре ниже 0 °С.

Еще одна область возможного применения газовых гидратов связана с решением актуальной проблемы сокращения поступления парниковых газов в атмосферу. С этой целью активно исследуется возможность утилизации промышленных отходов диоксида углерода путем захоронения их в форме гидратов CO₂ в верхних слоях литосферы, в том числе в мерзлых и подмерзлотных горизонтах. Для оценки условий захоронения CO₂ в криолитозоне потребуются данные о взаимодействии диоксида углерода с основным компонентом мерзлых пород – льдом, а также о возможном влиянии CO₂ на таяние льда и, как следствие, на устойчивость мерзлоты и положение границы залегания многолетнемерзлых пород.

Новизна результатов.

Предложен новый способ получения газовых гидратов, используя замороженную «сухую воду», обеспечивающий уменьшение индукционного периода гидратообразования. Установлено, что изменение содержания гидрофобного нанокремнезема в «сухой воде» позволяет регулировать скорость и степень превращения льда в гидрат природного газа. Определена минимальная концентрация добавки нанокремнезема (5 мас.%), превышение которой обеспечивает увеличение степени превращения льда в гидрат в замороженной «сухой воде» по сравнению с гидратообразованием для молотого льда. Установлено, что основными факторами, влияющими на изменение дисперсности частиц льда, полученных замораживанием «сухой воды» либо механическим измельчением смеси льда и гидрофобного нанокремнезема, является количество гидрофобного нанокремнезема и способ получения дисперсии льда. Обнаружено, что замораживание «сухой воды» с содержанием гидрофобного нанокремнезема не более 5 мас.% приводит к формированию преимущественно сплошного пористого ледяного тела. Показано, что увеличение количества стабилизатора в «сухой воде» более 5 мас. % приводило к тому, что часть замороженной

«сухой воды» приобретала консистенцию сыпучего порошка, доля которого увеличивалась с увеличением содержания гидрофобных наночастиц стабилизатора. Замораживание «сухой воды» с содержанием гидрофобного стабилизатора более 10 мас.% обеспечивало получение льда с дисперсностью, большей чем у льда, приготовленного механическим измельчением.

Впервые получены экспериментальные данные для температуры плавления льда под давлением CO₂. Построена кривая равновесия трех фаз лед–раствор CO₂ в воде–газ в интервале температур от 0 °С до –3 °С и давления 0.01-2.0 МПа. Показано, что при температурах ниже –1.5 °С и давлении выше 1.03 МПа плавление льда в атмосфере CO₂ может протекать через промежуточную стадию образования метастабильной переохлажденной жидкости – раствор CO₂ в воде. Показано, что температурный коэффициент влияния давления на температуру плавления льда dT/dp в атмосфере CO₂ в 20 раз выше по сравнению с влиянием давления на температуру плавления льда.

Научная и практическая значимость работы.

Получены новые знания о поведении микродисперсии «сухая вода» при отрицательных температурах и особенностях ее применения для получения гидратов природного газа. Результаты проведенных исследований указывают на возможность и перспективность использования «сухой воды» для повышения эффективности технологий хранения и транспортирования природных углеводородных газов в форме газовых гидратов.

Результаты исследования характера и величины влияния CO₂ на температуру плавления льда указывают на необходимость учета взаимодействия свободного CO₂ и его насыщенных водных растворов с подземными льдами и многолетнемерзлыми породами при разработке технологий захоронения CO₂ в криолитозоне.

Полученные результаты и их анализ.

Нами изучено влияние способов и условий приготовления дисперсного льда на величину его дисперсности. В качестве стабилизирующей добавки использовались наночастицы гидрофобизированного нанокремнезема. Получены данные о скорости и степени перехода воды в гидрат природного газа в замороженной «сухой воде», приготовленной с использованием разных по свойствам стабилизаторов и с различным их содержанием. Получены экспериментальные данные для температуры плавления льда под давлением CO₂ и условиям образования гидратов CO₂ при отрицательных температурах.

Для приготовления «сухой воды» использовались дистиллированная вода и гидрофобный пирогенный диоксид кремния (далее гидрофобный стабилизатор), выпускаемый фирмой Evonik Industries AG под торговым названием Aerosil® R202 (далее аэросил) и фирмой Wacker Chemical под торговым названием HDK®H18 (далее H18) с удельной поверхностью (БЭТ) 100-230 м²/г, насыпной плотностью 50-60 г/л и содержанием углерода 3.5-5.0 мас.%. «Сухую воду» получали смешивая дистиллированную воду и гидрофобный стабилизатор в бытовом блендере Braun VX2050 со скоростью 18700 оборотов в минуту в течение 60 сек. Полученная «сухая вода» имела вид сыпучего порошка с насыпной плотностью от 0.3 до 0.6 г/см³ в зависимости от содержания в ней гидрофобного стабилизатора.

Дисперсии льда, стабилизированные гидрофобным стабилизатором, получали двумя способами: замораживанием «сухой воды» и механическим измельчением смеси льда и гидрофобного стабилизатора.

«Сухую воду» замораживали охлаждением образцов «сухой воды» до температуры –20 °С. При этой температуре, согласно данных дифференциального термического анализа (ДТА), жидкая вода полностью кристаллизовалась.

Измельчение льда с добавкой гидрофобного стабилизатора проводили в диспергаторе Manta J 26 при температуре –20 °С в течение 60 с. Установлено, что это время являлось оптимальным для получения дисперсий с наименьшим размером частиц льда.

Распределение частиц по размерам для дисперсий льда, стабилизированных гидрофобным стабилизатором, определяли ситовым методом. Дисперсии льда просеивали с помощью вибростенда ПЭ-6700 в течение 30 минут при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Гидратообразующим газом служил природный газ, отобранный из газопровода Уренгой-Сургут-Челябинск: C_1H_4 - 98.6, C_2H_6 - 0.46, C_3H_8 - 0.24, C_4H_{10} - 0.06, C_5H_{12} - 0.02, CO_2 - 0.15, N_2 - 1.01 мол. %.

Гидратообразование происходило в реакторе высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см^3 в изохорных условиях при температуре $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для этого в реактор загружали примерно 7 г «сухой воды». Затем реактор охлаждали до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, это обеспечивало кристаллизацию всей воды в образце. Затем реактор нагревали до температуры $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, вакуумировали и заправляли природным газом до давления 4.5 МПа. О процессах, происходящих в реакторе, и поведении образовавшихся гидратов судили по результатам мониторинга давления и температуры, а также дифференциального термического анализа (ДТА). Количество молей газа Δn , перешедшего в гидрат, определяли по изменению давления в реакторе. Степень превращения воды в гидрат Δh (масса воды в гидрате/начальная масса воды в образце) рассчитывали исходя из стехиометрической формулы гидратов природного газа, $\text{G}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Здесь G – гидратообразующий газ.

Для изучения поведения образцов льда в атмосфере CO_2 выбран метод визуальных наблюдений с применением оптической микроскопии. Дополнительно к визуальным наблюдениям проводили измерения давления p и температуры T в исследуемой системе.

Известно, что скорость образования гидрата увеличивается с увеличением дисперсности льда. В этой связи было изучено влияние содержания гидрофобного стабилизатора и способа получения дисперсии льда (замораживание «сухой воды» либо механическое измельчение льда) на размеры частиц льда, стабилизированных гидрофобными наночастицами. Для установления характера влияния содержания стабилизатора на дисперсность замороженной «сухой воды» мы заморозили образцы «сухой воды» с содержанием аэросила 3, 5, 10 и 15 мас. %, охладив их до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Замороженная «сухая вода» с содержанием гидрофобного аэросила 3 и 5 мас. % представляла собой, преимущественно, сплошное пористое тело (рис. 1) и небольшое количество белого порошка. Твердая масса замороженной «сухой воды» с содержанием гидрофобного аэросила 3 и 5 мас. % состояла из льда на 97 и 95 мас. %, соответственно. Доля порошка увеличивалась при увеличении содержания в «сухой воде» аэросила. Образцы с содержанием аэросила 10 и 15 мас. % рассыпались на отдельные куски при попытке взять замороженную «сухую воду» в руку. Таким образом, замороженная «сухая вода» представляла собой сыпучий порошок и (или) твердую массу. Сыпучий порошок образцов замороженной «сухой воды» с содержанием аэросила 10 и 15 мас. % состоял из льда на 90 мас. % и 85 мас. % соответственно.

Просеиванием через сито с размером ячеек 0.5 мм при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, мы определили массовую долю порошка с размером частиц менее 0.5 мм, входящего в состав замороженной «сухой воды». Массовая доля порошка увеличилась от 0.06 до 1 при увеличении содержания гидрофобного стабилизатора от 3 до 15 мас.%. Ситовой анализ показал, что размер частиц льда в порошке слабо зависел от содержания в нем гидрофобного стабилизатора. Таким образом, рост содержания в «сухой воде» гидрофобного стабилизатора приводил к увеличению в замороженной «сухой воде» доли частиц льда размером менее 0.5 мм и, следовательно, к увеличению дисперсности льда.

Для оценки влияния способа получения дисперсии льда (замораживание «сухой воды» либо механическое измельчение льда) на размер частиц льда, стабилизированных наночастицами гидрофобного кремнезема, мы изучили кривые распределения частиц льда по размеру, приготовленных замораживанием «сухой воды» и механическим измельчением льда, смеси льда и гидрофобного стабилизатора. Согласно полученным данным для дисперсий льда с содержанием аэросила не менее 10 мас.% максимум кривой распределения частиц льда по размеру достигается вблизи 180 мкм для замороженной

«сухой воды» и 400 мкм для измельченного льда (Рис. 2). Это свидетельствует о большей дисперсности льда в замороженной «сухой воде» по сравнению с дисперсностью измельченного льда.

Нами изучено образование гидратов природного газа в изохорных условиях при температуре $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в замороженной «сухой воде» с содержанием аэросила 3, 5, 10 и 15 мас.% и с содержанием Н18 5, 10 и 15 мас.%. Для сравнения один эксперимент был выполнен с молотым льдом, фракция 500 мкм.

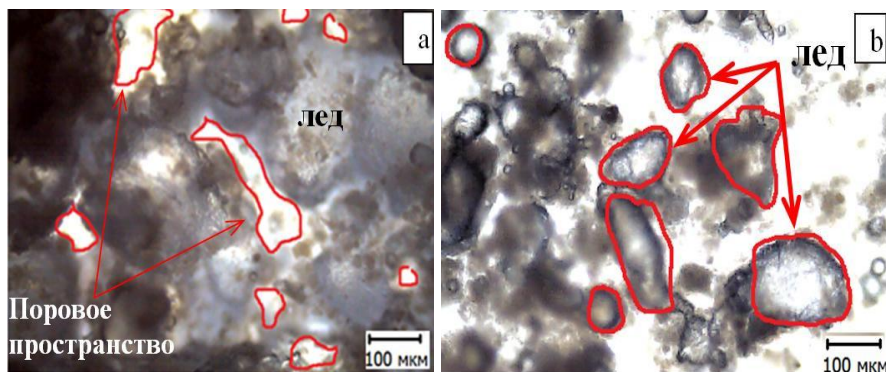


Рис. 1. Замороженная «сухая вода» с содержанием аэросила 3 мас. % (а) и 10 мас. % (б).

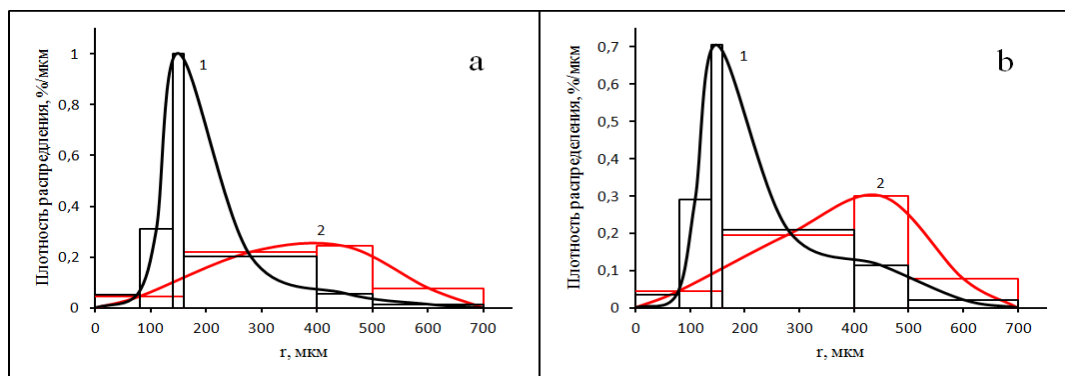


Рис. 2. Кривые распределения частиц льда по размеру для замороженной «сухой воды» (1) и измельченного льда (2) с содержанием аэросила 10 мас. % (а) и 15 мас. % (б).

Во всех случаях получения гидратов из замороженной «сухой воды» и в контрольном эксперименте с молотым льдом мы наблюдали уменьшение давления в реакторе сразу после окончания заправки его газом. Это свидетельствует о том, что гидратообразование гидратов протекало без индукционного периода.

Используя данные по изменению давления при образовании гидратов, рассчитаны следующие характеристики: (1) скорость гидратообразования – скорость поглощения газа в результате образования гидратов, $v = d(\Delta n)/dt$, моль/мин. Расчеты выполнены для первых 20 минут после заполнения реактора газом; (2) степень превращения воды в гидрат Δh ; (3) время полупревращения льда в гидрат – время, за которое величина Δh достигала значения 0.5. Результаты расчетов представлены в таблице 1 и на рис.3.

Для замороженной «сухой воды», стабилизированной аэросилом либо Н18 наблюдали уменьшение в несколько раз времени полу-превращения льда в гидрат и увеличение в несколько раз скорости поглощения газа при увеличении содержания стабилизатора от 5 мас.% до 15 мас.% (Табл. 1). При содержании гидрофобного стабилизатора не менее 10 мас.% скорость и степень гидратообразования значительно выше в замороженной «сухой воде» по сравнению с гидратообразованием для молотого льда рис.3, табл. 1.

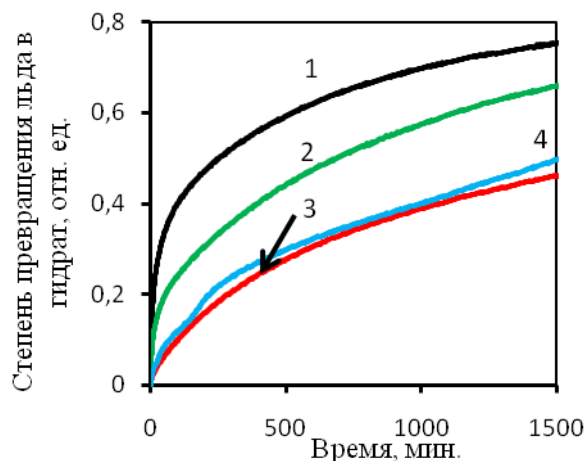


Рис. 3. Изменение степени превращения льда в гидрат природного газа при температуре -1°C и давлении 4.5 МПа для замороженной «сухой воды» (1-3) и частиц молотого льда, диаметром 0.5 мм (4). Содержание нанокремнезема (Н18) в «сухой воде», мас. %: 1 – 15; 2 – 10; 3 – 5.

Таблица 1. Кинетические параметры образования гидратов природного газа в замороженной «сухой воде» и дисперсии льда (фракция 500 мкм). Температура в реакторе -1°C , начальное давление ~ 4.5 МПа.

Система	Марка стабилизатора	Содержание стабилизатора, мас. %	Время полу-превращения льда в гидрат, мин	Скорость гидратообразования, $(\text{моль/мин}) \cdot 10^{-3}$
«суха вода»	аэросил	3	3000	0.13
-//-	аэросил	5	3500	0.11
-//-	аэросил	10	1060	0.29
-//-	аэросил	15	155	0.48
-//-	Н18	5	1890	0.12
-//-	Н18	10	690	0.42
-//-	Н18	15	260	0.71
лёд	-	0	1580	0.16

Изучено плавление льда в атмосфере диоксида углерода. Разработана оригинальная методика определения температуры плавления льда под давлением CO_2 . В наших экспериментах давление CO_2 в реакторе медленно и непрерывно повышали при постоянной температуре до тех пор, пока визуально не фиксировали первые признаки плавления льда. Данное давление принимали за давление равновесия лед–раствор газа в воде–газ, а соответствующая температура отвечала температуре плавления льда в атмосфере CO_2 .

На рис. 4 приведен фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ с избытком газа в области температур и давлений кристаллизации воды и образования гидрата CO_2 . На этом же

рисунке показаны линия плавления льда, отвечающие равновесию лед–вода (кривая 3) и линия равновесию лед–раствор CO_2 в воде–газ (кривая 2), построенная на основании полученных нами данных. Пересечение линии плавления льда в атмосфере CO_2 (кривая 2) с равновесной кривой образования гидратов CO_2 (кривая 1) определяет на фазовой диаграмме положение квадрупольной точки Q , где в равновесии находятся четыре фазы – лед, раствор газа в воде, гидрат, газ. Для термобарических параметров квадрупольной точки нами получено значение $T_Q = -1.5^\circ\text{C}$ и $p_Q = 1.03$ МПа, что хорошо согласуется с известными литературными данными, полученными при изучении равновесия вода(лед)–гидрат CO_2 –газ.

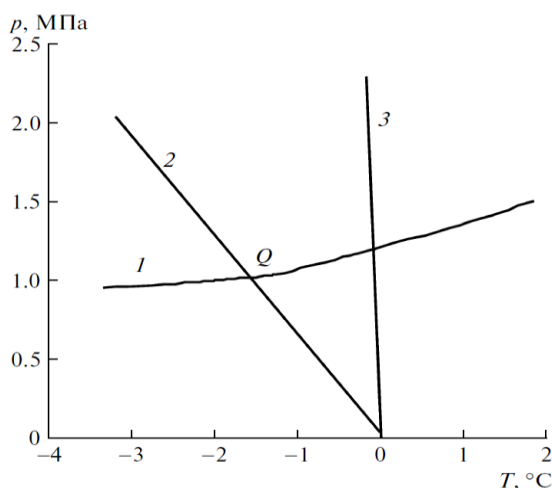


Рис. 4. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$: 1 – равновесные p – T -параметры образования гидратов CO_2 , 2 – плавление льда в атмосфере CO_2 (по нашим данным); 3 – линия плавления льда. Q – квадрупольная точка равновесного сосуществования четырех фаз лед–раствор газа в воде–гидрат–газ.

Из данных, представленных на рис. 4, следует вывод о существенном влиянии давления CO_2 на температуру плавления льда по сравнению с влиянием давления на равновесную температуру замерзания чистой воды. В качестве меры такого влияния давления можно взять величину dT/dp . Для чистой воды при плавлении льда $dT/dp = -0.0074 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}/\text{Па}$, а для плавления льда в атмосфере CO_2 по нашим данным имеем $dT/dp = -0.1581 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}/\text{Па}$, т.е. в 20 раз больше.

Заключение.

Предложен новый способ получения газовых гидратов, используя замороженную «сухую воду», обеспечивающий уменьшение индукционного периода гидратообразования. Впервые продемонстрирована возможность регулирования скорости и степени превращения льда в гидрат природного газа при изменении содержания гидрофобного нанокремнезема в «сухой воде». Определена минимальная концентрация гидрофобного нанокремнезема (5 мас.%), превышение которой обеспечивает увеличение степени превращения льда в гидрат в замороженной «сухой воде» по сравнению с гидратообразованием для молотого льда. Полученные результаты указывают на возможность и перспективность использования «сухой воды» для повышения эффективности технологий хранения и транспортирования природных углеводородных газов в форме газовых гидратов при температуре ниже 0°C .

Обнаружено, что замораживание «сухой воды» с содержанием гидрофобного нанокремнезема не более 5 мас. %, приводит к формированию преимущественно сплошного пористого ледяного тела. При содержании стабилизатора в «сухой воде» более 5 мас. % часть замороженной «сухой воды» приобретала консистенцию сыпучего порошка, доля которого увеличивалась с увеличением содержания гидрофобных наночастиц стабилизатора. Показано, что замораживание «сухой воды» с содержанием гидрофобного стабилизатора не

менее 10 мас.% обеспечивает получение льда, превосходящего по дисперсности лед, приготовленный механическим измельчением.

Изучена устойчивость льда в атмосфере диоксида углерода. Впервые получены экспериментальные данные для температуры плавления льда под давлением CO_2 . Построена кривая равновесия трех фаз лед–раствор CO_2 в воде– газ в интервале температур от 0°C до -3°C и давления 0.01-2.0 МПа. Показано, что температурный коэффициент влияния давления на температуру плавления льда dT/dp в атмосфере CO_2 в 20 раз выше по сравнению с влиянием гидростатического давления. Полученные данные указывают на необходимость учета взаимодействия свободного CO_2 и его насыщенных водных растворов с подземными льдами и многолетнемерзлыми породами. Наличие свободного CO_2 в криолитозоне на глубине 100 м или насыщенного водного раствора CO_2 вызовет плавление подземного льда и деградацию мерзлых пород, если их температура будет не ниже -1.5°C .

По результатам выполненных исследований опубликована статья «Влияние диоксида углерода на плавление подземного льда», ДАН, 2014, т.459, № 3, с. 337-339; принята в печать статья «Диссоциация газовых гидратов, полученных из метана и “сухой воды”, при температуре ниже 273 К», ДАН, 2015; представлена статья (идентификационный номер ID cjc-2014-0530) “Dissociation behavior of “dry water” C_3H_8 hydrate below the ice point: effect of phase state of unreacted residual water on a mechanism of gas hydrates dissociation” для опубликования в Canadian Journal of Chemistry; подана заявка на изобретение № 2014142307 “Способ получения стабильной дисперсии геля поливинилового спирта в виде порошка” от 20.10.2014.