

УДК 532.529

Процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при наличии поверхностно-активного вещества*

В.Е. Донцов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: dontsov@itp.nsc.ru

Экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за фронтом ударной волны умеренной амплитуды в воде с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при различных начальных статических давлениях в среде и концентрациях поверхностно-активных веществ в воде. Показано, что их наличие в среде не оказывает существенного влияния на процессы растворения и гидратообразования за ударной волной на исследуемых временах. Предложена гипотеза о частичной гидратизации азота из смеси газов в процессе интенсивного образования гидрата углекислого газа при давлении за волной меньшем, чем равновесное давление гидратообразования азота при данной температуре.

Ключевые слова: ударная волна, жидкость, газовые пузырьки, дробление пузырьков, растворение, гидратообразование, поверхностно-активное вещество.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных факторов изменения климата на Земле является увеличение концентрации двуокиси углерода в атмосфере Земли. С ростом промышленного производства в России темпы выбросов углекислого газа в атмосферу в ближайшее время достигнут значительных величин, и встанет проблема их уменьшения в соответствии с решением Киотского протокола. В настоящее время предлагаются различные технологии утилизации углекислого газа. Одним из перспективных способов утилизации является перевод газа в газогидратное состояние и его хранение на дне океана при пониженной температуре и высоком статическом давлении [1–5]. Одним из главных параметров, обеспечивающим экономическую целесообразность такого способа, является скорость образования гидрата углекислого газа. Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыление струи, насыщенной газом, в атмосфере газа [6–8], интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом [7, 9], вибрационное воздействие на жидкость, насыщенную газом [11], ультразвуковое воздействие на среду [12] и т. д. Основным недостатком предложенных

* Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (НИШ-3417.2008.8) и РФФИ (грант № 06-08-00657).

методов является низкая скорость образования газогидратов, и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов.

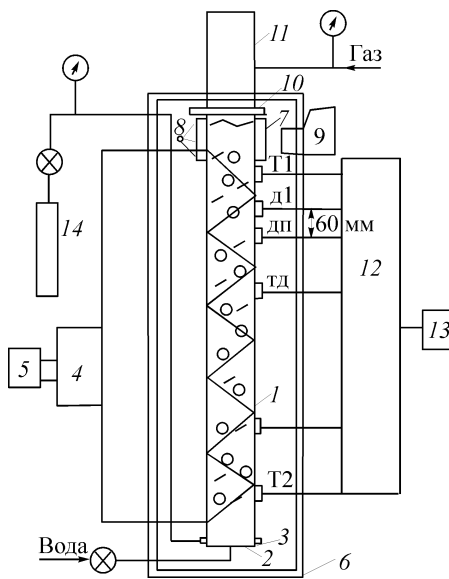
Авторами работы [13] предложен новый ударно-волновой способ интенсификации процесса образования газовых гидратов. Показано, что основным механизмом, обеспечивающим интенсификацию процесса гидратообразования, является дробление газовых пузырьков в ударной волне. В работе [14, 15] экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками фреона 12 при атмосферном статическом давлении. Предложена кинетическая модель процесса гидратообразования за ударной волной ступенчатого профиля в газожидкостной среде. В работе [16] экспериментально изучена эволюция ударной волны в газожидкостной среде с учетом процессов дробления газовых пузырьков, растворения и гидратообразования за ударной волной при различных начальных статических давлениях. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к уменьшению относительной амплитуды ударной волны, при которой начинается развитие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и дробление пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны.

В работах [17–21] экспериментально исследовано влияние различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость процесса гидратообразования в неподвижной среде, при условии интенсивного перемешивания среды и распыления жидкости в газовой фазе. Показано, что наличие ПАВ в воде приводит к увеличению скорости образования газовых гидратов. Предложены механизмы интенсификации поверхностно-активными веществами процесса гидратообразования.

В настоящей работе экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в воде с пузырьками из смеси азота и углекислого газа при различных начальных статических давлениях в среде (с ПАВ и без них).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Опыты проводились на установке “ударная труба” (рис. 1). Рабочий участок представлял собой вертикально расположенную толстостенную стальную трубу внутренним диаметром 53 мм и длиной 1,5 м, ограниченную снизу твердой стенкой.



Рабочий участок заполнялся водой под вакуумом, что позволяло избежать появления пузырьков воздуха в воде. В нижней части рабочего участка по его периметру через отверстия диаметром 0,6 мм в жидкость вводились газовые пузырьки. В качестве газовой фазы использовалась смесь азота и углекислого газа, объемная концентрация

Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — рабочий участок, 2 — дно рабочего участка, 3 — генератор газовых пузырьков, 4 — термостат, 5 — холодильная машина, 6 — теплоизолятор, 7 — оптическое окно, 8 — лампа-вспышка, 9 — оптическая система, 10 — диафрагма, 11 — камера высокого давления, 12 — АЦП, 13 — компьютер, 14 — газовый баллон, Д1 — пьезодатчик давления, Т1, Т2 — термодатчики, ТД — тензодатчик, ДП — датчик проводимости.

которого в смеси составляла величину $n = 55 \%$. Такой способ ввода пузырьков позволил получить достаточно большие объемные газосодержания. Средний радиус пузырьков изменялся в пределах 2–3 мм. В качестве рабочей жидкости использовался слабый раствор поваренной соли в воде (соленость воды составляла 0,5 г/л), насыщенный смесью газов до равновесного состояния при данных начальных условиях (температуре и статическом давлении) с различной концентрацией поверхностно-активного вещества. В качестве ПАВ использовался спирт *n*-октанол. Опыты проводились при массовых концентрациях ПАВ в воде $m = 0$ и 400 ppm (1 ppm = 10^{-6} кг/кг). Последнее значение концентрации близко к предельной концентрации поверхностно-активного вещества при исследуемых температурах, когда ПАВ полностью растворим в воде. Статическое давление в газожидкостной среде изменялось в пределах $P_0 = (0,5-1,3)$ МПа. Для поддержания необходимого статического давления в среде использовался электромагнитный клапан, управляемый тензодатчиком, расположенным в рабочем участке. Участок термостатировался путем прокачивания охлаждающей жидкости между наружной стенкой рабочего участка и его кожухом. Снаружи кожух покрывался теплоизолирующим материалом. Для прокачки охлаждающей жидкости использовался термостат с холодильной машиной. Температура жидкости в рабочем участке измерялась двумя термомпарами, расположенными в его верхней и нижней частях. Опыты проводились при температуре среды $T = 10$ и 1 °С. Среднее по длине участка начальное газосодержание φ_0 вычислялось по измерению поднятия столба жидкости в рабочем участке при введении в нее пузырьков газа. Размер пузырьков определялся путем фотографирования цифровым фотоаппаратом с дополнительной оптикой через оптическое окно в верхней части участка.

Волны давления ступенчатой формы создавались разрывом диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления длиной 2 м и рабочий участок. Во время смены диафрагмы рабочий участок перекрывался шаровым краном, чтобы не было его разгерметизации и дегазации жидкости. Шаровой кран внутренним диаметром, равным внутреннему диаметру рабочего участка, располагался в его верхней части. Профили волн давления регистрировались пьезодатчиком давления и тензодатчиком, расположенными по длине рабочего участка и заделанными заподлицо с его внутренней стенкой. Для измерения локального профиля газосодержания за ударной волной умеренной амплитуды был изготовлен датчик проводимости в неэлектропроводной трубе квадратного сечения, торцы которой плавно переходили в круглое сечение, равное сечению рабочего участка. Электроды датчика проводимости заделывались заподлицо с внутренней стенкой трубы квадратного сечения, что позволяло создавать однородное электрическое поле в области измерения. Кроме того, электроды датчика не искажали течение среды за волной, и датчик позволял измерять профили газосодержания за волной достаточно большой амплитуды. Датчик проводимости располагался в верхней части рабочего участка. Он измерял среднее по сечению и двадцатимиллиметровое по высоте объемное газосодержание. Характерное время осреднения объемного газосодержания в волне датчиком проводимости определялось временем прохождения волны через датчик и составляло менее 0,2 мс. Расстояние между пьезодатчиком давления и датчиком проводимости составляло 60 мм. Сигналы с датчиков подавались на АЦП и обрабатывались на компьютере.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Целью настоящего исследования стало изучение влияния поверхностно-активных веществ на процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов. Ранее в работах [14–16] было показано,

что вследствие дробления газовых пузырьков и значительного увеличения межфазной поверхности за ударной волной происходит интенсификация процессов растворения газа в жидкости и гидратообразование. Процесс дробления газовых пузырьков за ударной волной в газожидкостной среде обусловлен неустойчивостью Кельвина–Гельмгольца из-за относительного движения газовых пузырьков в жидкости и определяется числом Вебера $We = (2R_b \rho_g V^2) / \sigma$. V — относительная скорость газового пузыря за ударной волной, ρ_g — плотность газа, σ — поверхностное натяжение жидкости, R_b — радиус пузырька. Следовательно, добавка ПАВ в жидкость уменьшает поверхностное натяжение, и это должно привести к дроблению газовых пузырьков за волной на более мелкие газовые включения при прочих равных параметрах, и, соответственно, к интенсификации процессов растворения и гидратообразования.

Возможен другой механизм интенсификации поверхностно-активными веществами процесса гидратообразования за ударной волной в газожидкостной смеси. В работе японских исследователей [19] показано, что добавка ПАВ в воду приводит к смещению равновесной кривой гидратообразования, т. е. при постоянной температуре среды добавка ПАВ приводит к уменьшению равновесного давления гидратообразования. Следовательно, в нашем случае наличие ПАВ в среде также может привести к интенсификации процесса гидратообразования.

Можно предложить еще один механизм интенсификации процесса гидратообразования при введении ПАВ в среду. Известно, что молекулам поверхностно-активных веществ в газожидкостной среде энергетически выгодно собираться на межфазной границе, следовательно, их концентрация у границы велика. Кроме того, при больших концентрациях ПАВ в среде возможно образование кластеров из их молекул. Таким образом, ПАВ на границе могут служить дополнительными гетерогенными зародышами для роста газогидратов.

Перейдем к результатам экспериментальных исследований процессов растворения и гидратообразования газовой фазы в воде с пузырьками из смеси азота и углекислого газа. Поведение азотных пузырьков за ударной волной в газожидкостной смеси показало, что при исследованных параметрах среды и волны (статическое давление в среде $P_0 = (0,5-1,3)$ МПа, амплитуда волны $\Delta P = (2-4)$ МПа, начальное объемное газосодержание $\varphi_0 = (15-20)$ %, $T = (1-10)$ °С) объемная доля растворенного азота в воде на временах 9 мс за фронтом волны составляет примерно 30 %, т. е. при исследовании влияния азота на процесс растворения углекислого газа из смеси газов необходимо учитывать частичное растворение азота, хотя его растворимость в воде более чем в пятьдесят раз меньше, чем у углекислого газа.

На рис. 2 представлены профили волны давления (линия 1) и локального объемного газосодержания в воде (линия 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0,5$ МПа, температуре среды $T = 10$ °С и концентрации углекислого газа в смеси $n = 55$ % (а, б), 100 % (с). Поскольку при данной температуре не происходит образование газогидратов (критическая температура образования гидратов углекислого газа $T_c = 10$ °С), следовательно, газосодержание газа в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью газов и их растворением. Сразу за фронтом ударной волны газовые пузырьки сжимаются адиабатически (линия 2) и дробятся вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца, как было показано ранее в работе [16]. По мере дробления пузырьков за фронтом волны, происходит тепловая релаксация газа в пузырьках, и газосодержание должно уменьшаться до линии 3, соответствующей изотермическому сжатию пузырьков

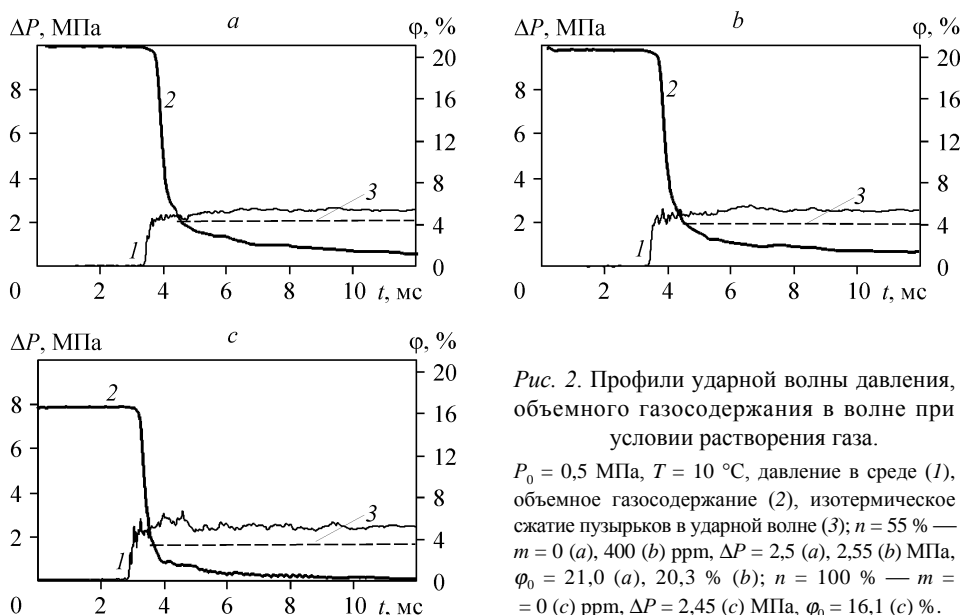


Рис. 2. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне при условии растворения газа.

$P_0 = 0,5$ МПа, $T = 10$ °С, давление в среде (1), объемное газосодержание (2), изотермическое сжатие пузырьков в ударной волне (3); $n = 55\%$ — $m = 0$ (a), 400 (b) ppm, $\Delta P = 2,5$ (a), 2,55 (b) МПа, $\phi_0 = 21,0$ (a), 20,3 % (b); $n = 100\%$ — $m = 0$ (c) ppm, $\Delta P = 2,45$ (c) МПа, $\phi_0 = 16,1$ (c) %.

в ударной волне (как это происходит для пузырьков нерастворимого в воде газа). Однако интенсивный процесс растворения углекислого газа приводит к более значительному уменьшению объемного газосодержания за ударной волной. Если пузырьки чистого углекислого газа практически полностью растворяются в воде на исследуемых временах за фронтом волны с амплитудой $\Delta P / P_0 \sim 5$ (см. рис. 2, c), то в пузырьках из смеси газов растворяется чуть больше половины газовой фазы (см. рис. 2, a, b). Сравнивая доли растворенного газа на исследуемых временах за фронтом волны (9 мс) для близких амплитуд волн, получим, что эти доли соответствуют величинам начальных объемных концентраций углекислого газа в пузырьках (с точностью учета растворения азота). Таким образом, наличие нерастворимого (слаборастворимого) газа азота в пузырьке практически не оказывает влияния на процесс растворения углекислого газа. В то время как для процессов абсорбции (или конденсации) даже малые добавки неабсорбируемого газа приводят к существенному торможению данных процессов из-за блокирования межфазной границы неабсорбируемым газом [22]. Блокировка межфазной границы неабсорбируемым газом происходит вследствие совместного конвективного потока абсорбируемого и неабсорбируемого газов к межфазной границе. В исследуемой проблеме растворения в жидкости пузырьков из смеси газов процесс лимитируется внешней задачей, т. е. кинетикой растворения и скоростью отвода растворенного газа с межфазной границы в жидкость. А время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке τ_d значительно меньше времени растворения. Действительно, $\tau_d = R^2 / \pi D_g$ для исследуемых параметров среды составляет величину менее миллисекунды. R — характерный радиус газовых осколков раздробившегося пузырька, D_g — коэффициент диффузии углекислого газа в азоте. Следовательно, в процессе растворения пузырьков из смеси газов углекислый газ успевает подходить к межфазной границе, а азот уходит от нее, концентрация углекислого газа в пузырьке выравнивается, и торможения процесса растворения не происходит.

На рис. 2, a представлены профили волн и газосодержаний при массовой концентрации ПАВ в воде $m = 0$ ppm, а на рис. 2, b — $m = 400$ ppm. При 400 ppm концентрации n -октанола в воде поверхностное натяжение среды уменьшается

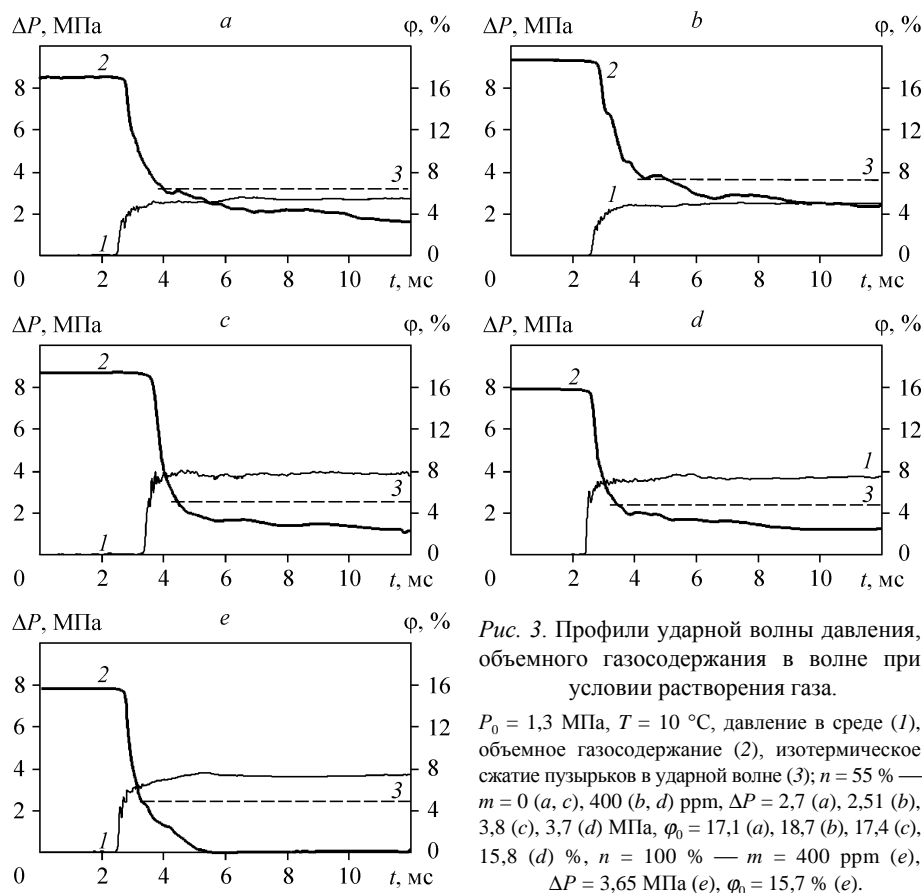
примерно в 2,5 раза [23]. Сравнивая профили газосодержаний для разных значений концентраций ПАВ и близких значений амплитуд волн, получим, что наличие ПАВ в среде не приводит к значительному изменению профилей газосодержания, и соответственно, к изменению скорости растворения углекислого газа в воде. Таким образом, предложенный выше механизм, обусловленный уменьшением поверхностного натяжения среды при введении ПАВ в жидкость и, соответственно, интенсификацией поверхностно-активными веществами процесса растворения газа за ударной волной, не работает. Причина может быть следующая. При дроблении газовых пузырьков за ударной волной межфазная поверхность увеличивается более чем на порядок. Соответственно, концентрация поверхностно-активного вещества на межфазной поверхности значительно уменьшается в процессе дробления, и оно перестает работать. Была проведена оценка времени восстановления концентрации ПАВ на межфазной поверхности (времени выхода молекул поверхностно-активного вещества на межфазную границу), которая составила величину в несколько десятков миллисекунд. Следовательно, за время дробления газовых пузырьков (менее миллисекунды для исследованных амплитуд волн) концентрация ПАВ на межфазной границе не успевает восстанавливаться, и поверхностные натяжения на межфазной границе для среды без поверхностно-активных веществ и с ними на исследуемых временах за ударной волной не будут существенно различаться.

Отметим, что несовпадение фронтов волны давления и объемного газосодержания на представленных фигурах обусловлены последовательным расположением датчиков в рабочем участке ударной трубы.

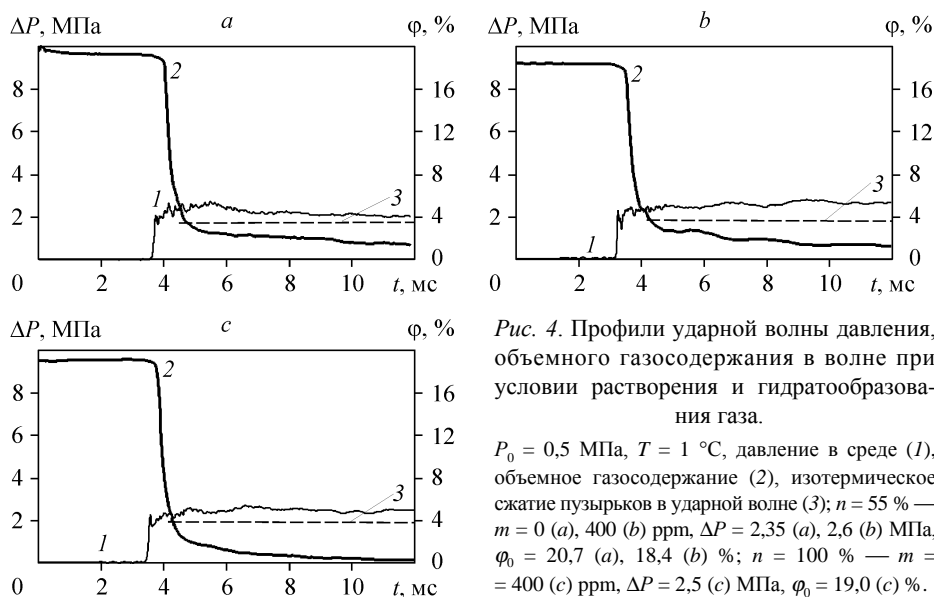
На рис. 3 представлены профили волны давления (линия 1) и локального объемного газосодержания в воде (линия 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа, температуре среды $T = 10$ °С в среде без и с ПАВ. Сравнивая профили газосодержаний за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов без ПАВ (*a*, *c*) и с ПАВ (*b*, *d*) для близких амплитуд волн, получим, что наличие поверхностно-активных веществ в жидкости не оказывает влияния на процесс растворения. Таким образом, и при данном статическом давлении эти вещества не ускоряют процесс растворения газа за ударной волной.

Из сравнения профилей газосодержаний для пузырьков чистого углекислого газа (см. рис. 3, *e*) и для пузырьков из смеси газов (см. рис. 3, *c*, *d*) при одинаковых амплитудах волн следует, что добавка в пузырьки углекислого газа нерастворимого (слаборастворимого) в воде азота при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа приводит к значительному уменьшению растворения углекислого газа. Таким образом, наличие нерастворимого газа в пузырьке при повышении статического давления начинает оказывать влияние на процесс растворения. Это обусловлено влиянием внутренней задачи выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке на процесс растворения. С ростом статического давления (при постоянной амплитуде волны) растет размер осколков раздробленных пузырьков и уменьшается коэффициент диффузии в газовой фазе. Время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке τ_d для данных параметров среды составляет несколько миллисекунд, что уже сравнимо со временем его растворения.

Таким образом, при теоретическом исследовании процесса растворения смеси газов за ударной волной в газожидкостной среде необходимо кроме внешней задачи растворения газовых пузырьков в жидкости, решать и внутреннюю диффузионную задачу в пузырьке. Такая модель разрабатывается, и в ближайшее время будет проведено сравнение экспериментальных данных с расчетом.



Рассмотрим процесс гидратообразования углекислого газа в пузырьках из смеси азота и углекислого газа в воде за ударной волной ступенчатого профиля при температуре среды $T = 1$ °С. Этой температуре соответствует равновесное давление образования газогидрата углекислого газа, равное $P_e \sim 1,38$ МПа [24]. Следовательно, в газожидкостной среде за ударной волной с большей амплитудой возможно гидратообразование [16]. Отметим, что степень растворимости углекислого газа в воде при изменении температуры среды с $T = 10$ до $T = 1$ °С увеличивается на величину $\sim 50\%$. На рис. 4 представлены профили волны давления (линия 1) и локального объемного газосодержания в воде (линия 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0,5$ МПа, температуре среды $T = 1$ °С в среде без и с ПАВ. Сравнивая профили газосодержаний за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов без (a) и с ПАВ (b) для близких амплитуд волн, получим, что наличие ПАВ в жидкости не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования. Таким образом, предложенные выше механизмы интенсификации поверхностно-активными веществами процессов растворения газа и гидратообразования за ударной волной не работают. Причина невливания этих веществ на процесс гидратообразования, связанная с уменьшением поверхностного натяжения жидкости, идентична причине невливания ПАВ на процесс растворения и объяснена ранее. Механизмы влияния ПАВ на процесс гидратообразования, связанные со смещением кривой равновесия и образованием дополнительных центров гидратообразования, не реализуются из-за недостаточной концентрации ПАВ на межфазной границе на малых временах за ударной волной.



Оценивая доли частично растворенного и частично гидратизированного углекислого газа за ударными волнами с близкими амплитудами (см. рис. 4, c, пузырьки чистого углекислого газа и рис. 4, a, b, пузырьки из смеси газов), получим, что они соответствуют величинам начальных объемных концентраций углекислого газа в пузырьках (с точностью учета растворения азота). Таким образом, наличие нерастворимого газа (азота) в пузырьке практически не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования.

Сравнивая профили газосодержания на рис. 2, a, b и рис. 4, a, b для одинаковых амплитуд волн и разных температур сред, получим, что уменьшение температуры среды не приводит к росту скорости падения газосодержания за ударной волной, связанного с гидратообразованием углекислого газа. Это может быть обусловлено тем, что образующиеся на межфазной границе частицы газогидрата уменьшают межфазную поверхность газ–жидкость, соответственно уменьшая скорость растворения углекислого газа в воде.

На рис. 5 представлены профили волны давления (линия 1) и локального объемного газосодержания в воде (линия 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа, температуре среды $T = 1$ °С в среде без и с ПАВ. Сравнивая профили газосодержаний за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов без поверхностно-активных веществ (a, c) и с ними (b, d) для близких амплитуд волн, получим, что наличие ПАВ в жидкости не оказывает влияния на процесс растворения.

Добавка в пузырьки нерастворимого в воде газа (азота) при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа при постоянной амплитуде волны приводит к значительному торможению процессов гидратообразования и растворения углекислого газа. Если за исследуемое время процесса за фронтом ударной волны одинаковой амплитуды в воде с пузырьками чистого углекислого газа ($n = 100$ %) гидратизируется и растворяется почти весь углекислый газ (см. рис. 5, e), то для газожидкостной среды с $n = 55$ % — только около половины (см. рис. 5, a, b). Как было отмечено выше, при исследовании процесса растворения углекислого газа, это обусловлено влиянием внутренней задачи выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке. Кроме того, коэффициент диффузии в газовой среде зависит

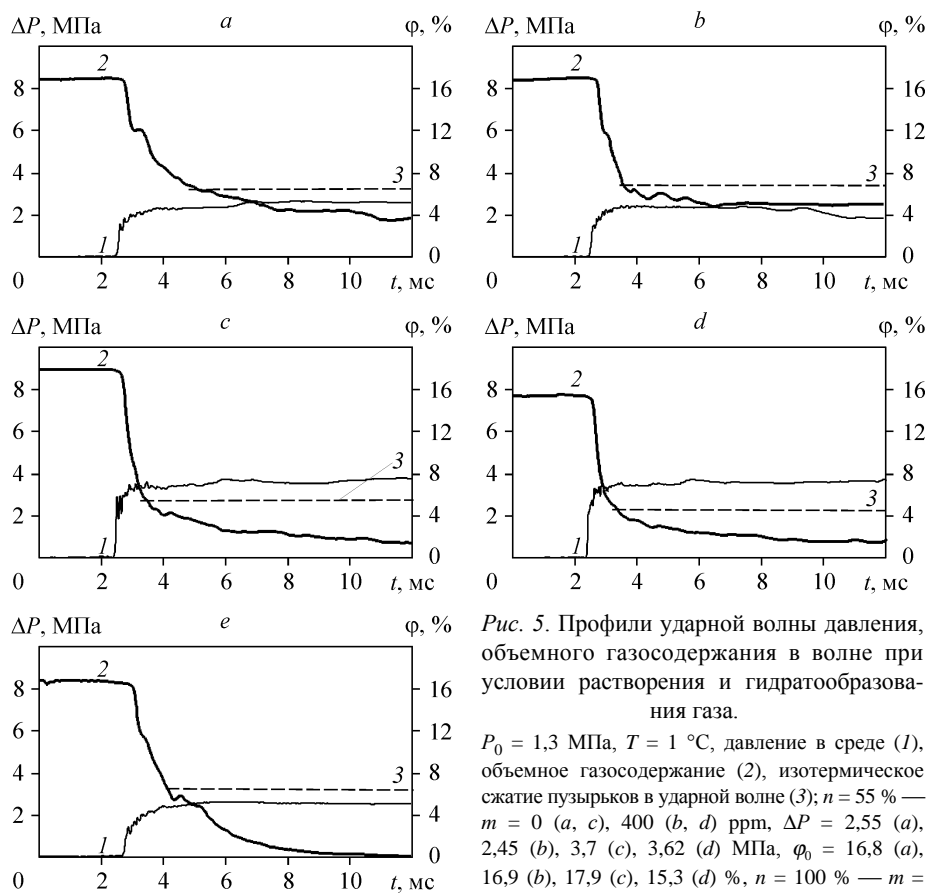


Рис. 5. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне при условии растворения и гидратообразования газа.

$P_0 = 1,3$ МПа, $T = 1$ °С, давление в среде (1), объемное газосодержание (2), изотермическое сжатие пузырьков в ударной волне (3); $n = 55\%$ — $m = 0$ (a, c), 400 (b, d) ppm, $\Delta P = 2,55$ (a), 2,45 (b), 3,7 (c), 3,62 (d) МПа, $\phi_0 = 16,8$ (a), 16,9 (b), 17,9 (c), 15,3 (d) %, $n = 100\%$ — $m = 0$ (e) ppm, $\Delta P = 2,51$ (e) МПа, $\phi_0 = 16,5$ (e) %.

не только от статического давления, но и от температуры. Поэтому, с уменьшением температуры время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке τ_d будет увеличиваться, что приведет к еще большему влиянию инертного газа на процессы растворения и гидратообразования и, соответственно, к уменьшению скоростей растворения и гидратообразования.

Увеличение амплитуды ударной волны в жидкости с пузырьками из смеси газов одинаковой концентрации приводит с одной стороны к росту давления за фронтом волны, а с другой — к уменьшению размера осколков раздробленных пузырьков в среде. Рост давления приводит к уменьшению коэффициента диффузии в газовой фазе и, соответственно, к увеличению времени выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках. Уменьшение размера раздробленных пузырьков в среде приводит, наоборот, к уменьшению времени выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках. В результате более сильной зависимости τ_d от радиуса пузырьков увеличение амплитуды ударной волны должно приводить к уменьшению влияния слабо растворимого газа в пузырьках на процессы гидратообразования и растворения и, соответственно, к увеличению скоростей исследуемых процессов.

При статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа для достаточно сильных ударных волн наблюдается более значительное уменьшение объемного газосодержания за ударной волной в газожидкостной среде при температуре $T = 1$ °С (см. рис. 5, c, d), чем в среде при $T = 10$ °С (см. рис. 3, c, d). Поскольку при $T = 10$ °С процесс

растворения углекислого газа блокируется азотом, то и процесс гидратообразования углекислого газа должен блокироваться азотом на межфазной границе для близких амплитуд волн. Однако этого не происходит. Следовательно, можно предположить, что на межфазной границе происходит частичная гидратизация азота, которая, во-первых, уменьшает блокировку межфазной границы, а во-вторых, вносит свой вклад в уменьшение газосодержания за ударной волной (см. рис. 5, *c, d*). Несмотря на то, что при данной температуре равновесное давление гидратообразования для азота составляет величину около 10 МПа, возможно, при гидратизации углекислого газа из смеси часть молекул азота переходит в гидратное состояние. Так, например, при гидратизации природного газа (смесь метана, пропана, бутана и др.) при давлении меньше равновесного при гидратообразовании метана происходит частичный переход метана из газовой фазы в гидратную [24].

На рис. 6 представлены экспериментальные данные относительного объемного газосодержания за исследуемое время процесса за фронтом ударной волны в зависимости от ее амплитуды для разных значений массовой концентрации ПАВ, температуры и начального статического давления в газожидкостной среде. Здесь φ_* — измеренное значение объемного газосодержания в момент времени $t = 9$ мс за фронтом ударной волны, $\varphi_c = \varphi_0(\varphi_0 + (1 - \varphi_0)P_1/P_0)^{-1}$ — расчетное значение, соответствующее изотермическому сжатию газовых пузырьков в ударной волне, φ_0 — начальное объемное газосодержание, $P_1 = P_0 + \Delta P$ — давление за фронтом ударной волны. Экспериментальные точки на рис. 6, *a* соответствуют температуре среды $T = 10$ °С, равной критической температуре образования газогидратов углекислого газа, следовательно, изменение газосодержания обусловлено

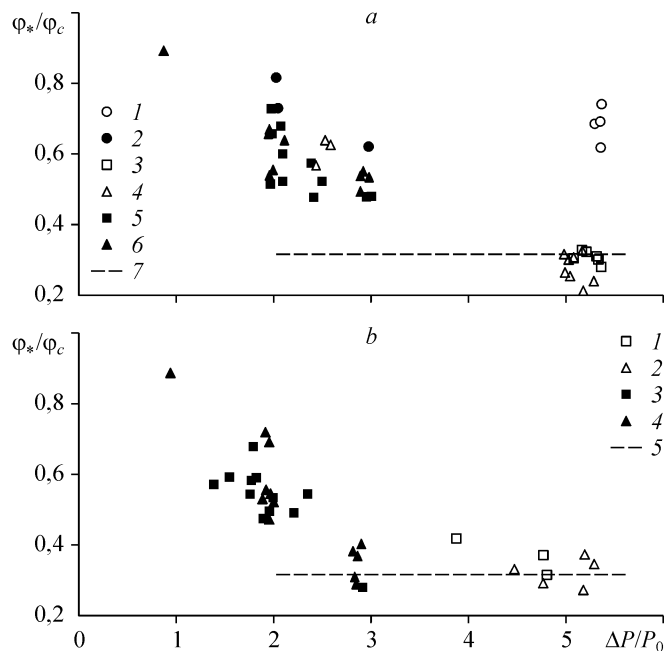


Рис. 6. Относительное объемное газосодержание за исследуемое время процесса ($t = 9$ мс) за фронтом ударной волны.

a — $T = 10$ °С, $m = 0$ (1–3, 5), 400 (4, 6) ppm, $n = 0$ % — $P_0 = 0,5$ (1), 1,3 (2) МПа, $n = 55$ % — $P_0 = 0,5$ (3, 4), 1,3 (5, 6) МПа, $\varphi_*/\varphi_c = 0,32$ (7); *b* — $T = 1$ °С, $m = 0$ (1, 3), 400 (2, 4) ppm, $P_0 = 0,5$ (1, 2), 1,3 (3, 4) МПа, $\varphi_*/\varphi_c = 0,32$ (5).

только растворимостью газа. А точки на рис. 6, *b* соответствуют совместному процессу растворения и гидратообразования за ударной волной. Следует еще раз отметить, что, хотя растворимость азота почти в 50 раз меньше растворимости углекислого газа в воде при одинаковой температуре, тем не менее, для исследованных параметров среды и волны около 30 % азота в пузырьках растворяется в воде (см. рис. 6, *a*, точки 1 и 2). Штриховой линией представлено расчетное значение газосодержания за ударной волной при полном растворении и гидратизации углекислого газа и растворении 30 % азота из смеси при исследуемых параметрах волны и среды.

Из рисунков видно, что экспериментальные точки для разных значений ПАВ при прочих равных параметрах волны и среды практически совпадают. Это еще раз подтверждает, что наличие ПАВ в среде не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов. Достаточно большой разброс экспериментальных точек обусловлен, в основном, широкими гистограммами разброса осколков раздробившихся пузырьков по размерам, которые могут значительно отличаться для разных начальных пузырьков. Дробление пузырька на мелкие газовые включения зависит от размера пузырька, его формы и ориентации в пространстве относительно падающей ударной волны. Если начальный размер конкретного пузырька перед дроблением еще можно оценить по гистограмме разброса начальных пузырьков по размерам, то форма и ориентация пузырьков достаточно произвольные.

Как уже отмечалось, для статического давления $P_0 = 0,5$ МПа наличие в пузырьках нереагирующего газа не оказывает влияния на исследуемые процессы. Действительно, для относительных амплитуд волн, когда пузырьки чистого углекислого газа практически полностью растворяются и гидратизируются в воде, точки 3, 4 для смеси газов удовлетворительно помещаются на линии 7, а точки 1, 2 — на линии 5 (см. рис. 6). С увеличением статического давления ($P_0 = 1,3$ МПа) экспериментальные точки 5, 6 даже для больших амплитуд волн, когда пузырьки чистого углекислого газа практически полностью растворяются в воде, значительно отклоняются от линии 7 (см. рис. 6, *a*). Это обусловлено, как отмечалось выше, влиянием процесса выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках на процесс растворения. В то же время, при температуре среды $T = 1$ °С при относительных амплитудах волн $\Delta P/P_0 \sim 3$ экспериментальные точки 3, 4 выходят на линию 5 (см. рис. 6, *b*). Это может быть обусловлено, как отмечалось выше, частичной гидратизацией азота при гидратообразовании углекислого газа из смеси газов.

Необходимо отметить еще один важный момент. При давлении в среде более 4,5 МПа и при температуре межфазной границы $T = 10$ °С в среде возможен процесс сжижения углекислого газа, который также будет приводить к изменению объемного газосодержания за ударной волной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде (с поверхностно-активным веществом и без них) с пузырьками из смеси углекислого газа и азота. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к увеличению влияния нереагирующего газа азота на процессы растворения и гидратообразования углекислого газа за ударной волной.

Наличие ПАВ в среде не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования за ударной волной в жидкости с пузырьками из смеси газов на исследуемых временах. Причина может быть следующая. При дроблении газовых пузырьков за ударной волной межфазная поверхность увеличивается более чем на порядок. Соответственно, концентрация ПАВ на межфазной поверхности значительно уменьшается в процессе дробления, и они перестают работать. Проведена оценка времени восстановления концентрации ПАВ на межфазной поверхности (времени выхода молекул поверхностно-активных веществ на межфазную границу), которая составила величину в несколько десятков миллисекунд. Следовательно, за время дробления газовых пузырьков (менее миллисекунды для исследованных амплитуд волн) концентрация ПАВ на межфазной границе не успевает восстанавливаться и, соответственно, поверхностные натяжения на межфазной границе для среды без и с ПАВ на исследуемых временах за ударной волной не будут существенно отличаться.

Механизмы влияния ПАВ на процесс гидратообразования, связанные со смещением кривой равновесия и образованием дополнительных центров гидратообразования, также не реализуются из-за недостаточной концентрации ПАВ на межфазной границе на малых временах за ударной волной.

Предложена гипотеза о частичной гидратизации азота из смеси газов в процессе интенсивного образования гидрата углекислого газа при давлениях за волной меньших, чем равновесное давление гидратообразования азота при определенной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Handa N., Oshumi T.** Direct ocean disposal of carbon dioxide, Terrapub. — Tokyo, 1995.
2. **Anderson V., Woodhouse S., Graff O.Fr., Gudmundson J.S.** Hydrates for deep ocean storage of CO₂ // Proc. of the 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 1135–1139.
3. **Tanaka S., Maruyama F., Takano, O. et al.** Experimental study on CO₂ storage and sequestration in form of hydrate pellets // Proc. of the 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 1314–1319.
4. **Tanaka S., Takano O., Uchida K. et al.** Gas hydrate formation technology using low- temperature and low-pressure conditions. Part 2-study on application to CO₂ separation with a bench plant // Proc. of the 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 1332–1339.
5. **Ota M., Seko M., Endou H.** Gas separation process of carbon dioxide fro mixed gases by hydrate production // Proc. of the 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 1340–1343.
6. **Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S. et al.** Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. of the 4 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19-23, 2002. — P. 1049–1054.
7. **Miyata K., Oku T., Hirayama H. et al.** A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. of the 4 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19-23. 2002. — P. 1031–1035.
8. **Гудмундссон И.С.** Способ получения гидратов газов для транспортировки и хранения. — Патент РФ 2200727, С 07 С 5/02, № 97112086/06, заявл. 02.07.1997, опубл. 20.03.2003. — Бюл. № 8.
9. **Якушев В.С.** Способ добычи и транспорта природного газа из газовых и газогидратных морских месторождений — “цветы и пчелы”. — Патент РФ 2198285, Е 21 В 43/01, №98113838/03, заявл.13.07.1998, опубл. 10.02.2003. — Бюл. № 4.
10. **Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F. et al.** Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids // Proc. of the 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 75–80.
11. **Комиссаров К.Б., Финоченко В.А.** Установка для получения газовых гидратов. — Патент РФ 2045718, F 25 D 3/12, № 5044706/13, заявл. 29.05.1992, опубл. 10.10.1995. — Бюл. № 28.
12. **Kozo Y., Tetsuro F., Takahiro K., Yuichi K.** Production method for gas hydrates and device for producing same. — Pat. GB 2347938 A, С 07 С7/152, N 0006039.2. — Publ. 20.09.2000.
13. **Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Черной Л.С.** Способ получения газовых гидратов. — Патент РФ 2270053, В 01 F 3/04, № 2003133051/15, заявл. 11. 11. 2003, опубл. 20.02.2006. — Бюл. № 5.
14. **Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Чернов А.А.** Образование газовых гидратов в газожидкостной смеси за ударной волной // Докл. РАН. — 2006. — Т. 411, № 2. — С. 190–193.

15. **Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Чернов А.А.** Ударные волны в воде с пузырьками фреона 12 с образованием гидрата газа // Журнал прикладной механики и теоретической физики. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 58–75.
16. **Донцов В.Е., Чернов А.А., Донцов Е.В.** Ударные волны и образование гидрата углекислого газа при повышенном начальном давлении в газожидкостной среде // Теплофизика и аэромеханика. — 2007. — Т. 14, № 1. — С. 23–46.
17. **Watanabe K., Imai S., Mori Y.** Surfactant effects on hydrate formation in a unstirred gas/ liquid system: an experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate // Proc. 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 347–359.
18. **Sun S., Fan S., Liang D. et. al.** Ultrasonic experiment on hydrate formation of a synthesis gas // Proc. 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 394–397.
19. **Gnanedran N., Amin R.** Thermodynamic and kinetic modelling of a hydrate promoter-water-gas system in a spray reactor // Proc. 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. 384–393.
20. **Daimaru T., Kuji Y., Yanagisawa Y., Tamasaki A.** Effect of the structure of surfactants on the hydrate formation kinetics of methane and xenon-effect of the carbon chain length // Proc. 5 Inter. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. ref. 1022.
21. **Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y.** Surfactant effect on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: an experimental study using methane and sodium alkyl sulfates // Chem. Engng. Science. — 2008. — Vol. 63. — P. 183–194.
22. **Habib H.M., Wood B.D.** Simultaneous heat and mass transfer in film absorption with the presence of non-absorbable gases // Transactions of the ASME. — 2001. — Vol. 123. — P. 984–989.
23. **Hozawa M., Inoue M., Sato J. et. al.** Marangoni convection during steam absorption into aqueous Li Br solution with surfactant // J. Chem. Engng. Jap. — 1991. — Vol. 24, No. 2. — P. 209–214.
24. **Makogon Yu. F.** Hydrates of Hydrocarbons. — Tulsa, Oklahoma, Pennwell publishing company, 1997. — 477 p.

Статья поступила в редакцию 3 июня 2008 г.