УДК 532.529

## ПРОЦЕССЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ В ЖИДКОСТИ С ПУЗЫРЬКАМИ ГАЗА (СМЕСЬ АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА)

В. Е. Донцов, В. Е. Накоряков, Е. В. Донцов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск E-mail: dontsov@itp.nsc.ru

Экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа (смесь азота и углекислого газа) при различных начальных статических давлениях в среде и концентрациях углекислого газа в пузырьках. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к увеличению влияния нереагирующего газа (азота) на процессы растворения и гидратообразования.

Ключевые слова: ударная волна, жидкость, газовые пузырьки, дробление пузырьков, растворение, гидратообразование.

Одним из наиболее важных факторов изменения климата на Земле является увеличение концентрации двуокиси углерода в атмосфере Земли. С увеличением объемов промышленного производства в России темпы роста выбросов углекислого газа в атмосферу в ближайшее время достигнут настолько значительных величин, что возникнет проблема их уменьшения в соответствии с Киотским протоколом. В настоящее время предлагаются различные технологии утилизации углекислого газа. Перспективным способом утилизации является перевод газа в газогидратное состояние и хранение на дне океана при низкой температуре и высоком статическом давлении [1–5]. Одним из главных параметров, характеризующих экономическую целесообразность данного 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, 10]; вибрационное воздействие на жидкость, насыщенную газом [11]; ультразвуковое воздействие на среду [12] и т. д. Главным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов и как следствие низкая производительность установок, принцип действия которых основан на этих методах.

В работе [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 [14, 15] экспериментально исследован процесс растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками фреона-12 при атмосферном статическом давлении. Предложена теоретическая модель процесса гидратообразования в газожидкостной среде за ударной волной со ступенчатым профилем. В работе [16] экспериментально изучен процесс дробления газовых пузырьков, растворения и

178

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00657).

гидратообразования за ударной волной в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к уменьшению относительной амплитуды ударной волны, при которой развивается неустойчивость Кельвина — Гельмгольца и происходит дробление пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны. Показано, что увеличение статического давления в среде при одной и той же относительной амплитуде волн приводит к увеличению скоростей гидратообразования и растворения газа в жидкости.

В данной работе экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа (смесь азота и углекислого газа) при различных начальных статических давлениях в среде и концентрациях углекислого газа в пузырьках.

Эксперименты проводились на установке типа ударной трубы. Рабочий участок представлял собой вертикально расположенную толстостенную стальную трубу длиной 1,5 м с внутренним диаметром 53 мм, ограниченную снизу твердой стенкой. Рабочий участок заполнялся водопроводной 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 использовались смеси азота и углекислого газа различной концентрации. Такой способ ввода пузырьков обеспечивает достаточно большое объемное газосодержание. Средний радиус пузырьков изменялся в диапазоне 2 ÷ 3 мм. В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода, насыщенная газовой смесью до равновесного состояния, соответствующего начальным условиям (температуре и статическому давлению). Статическое давление в газожидкостной среде изменялось от 0,5 до 1,3 МПа. Для поддержания необходимого статического давления в среде использовался электромагнитный клапан, управляемый тензодатчиком, установленным в рабочем участке. Рабочий участок термостатировался путем прокачивания охлаждающей жидкости между наружной стенкой и кожухом рабочего участка. Снаружи кожух покрывался теплоизолирующим материалом. Для прокачки охлаждающей жидкости использовались термостат и холодильная машина. Температура жидкости в рабочем участке измерялась двумя термопарами, расположенными в верхней и нижней частях рабочего участка. Опыты проводились при температуре среды T = 10;1 °C. Среднее по длине рабочего участка начальное газосодержание  $\varphi_0$  вычислялось по изменению высоты столба жидкости в рабочем участке при введении в нее пузырьков газа. Размер пузырьков определялся по фотографиям, полученным с помощью цифрового фотоаппарата с дополнительной оптикой через оптическое окно в верхней части рабочего участка.

Волны давления ступенчатой формы создавались при разрыве диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления длиной 2 м и рабочий участок. При смене диафрагмы рабочий участок перекрывался шаровым краном, что позволяло избежать его разгерметизации и дегазации жидкости. Шаровой кран, внутренний диаметр которого равен внутреннему диаметру рабочего участка, располагался в его верхней части. Профили волн давления регистрировались пьезодатчиком давления и тензодатчиком, расположенными вдоль рабочего участка и установленными заподлицо с его внутренней стенкой. Для измерения локального профиля газосодержания за ударной волной умеренной амплитуды был изготовлен датчик проводимости в неэлектропроводной трубе квадратного сечения с торцами, имеющими круглое сечение, равное сечению рабочего участка. Электроды датчика проводимости устанавливались заподлицо с внутренней стенкой трубы квадратного сечения, что позволяло создавать в области измерения однородное электрическое поле. Кроме того, электроды датчика не меняли течение среды за волной, и датчик позволял измерять





Рис. 1. Профили давления (1), объемного газосодержания (2), а также объемного газосодержания при изотермическом сжатии пузырьков (3) в ударной волне при растворении газа ( $P_0 = 0.5$  МПа, T = 10 °C):  $a - \Delta P = 2.45$  МПа,  $\varphi_0 = 16.1$  %, n = 100 %;

$$\begin{split} a & \Delta P = 2,45 \text{ MIIa}, \ \varphi_0 = 16,1 \ \%, \ n = 100 \ \%, \\ \delta & \Delta P = 2,64 \text{ MIIa}, \ \varphi_0 = 16,2 \ \%, \ n = 55 \ \%; \ s = \Delta P = 2,47 \text{ MIIa}, \ \varphi_0 = 22,25 \ \%, \ n = 25 \ \% \end{split}$$

профили газосодержания за волной достаточно большой амплитуды. Датчик проводимости, расположенный в верхней части рабочего участка, измерял осредненное по сечению рабочего участка и высоте 20 мм значение объемного газосодержания. Характерное время осреднения определялось временем прохождения волны через датчик и составляло менее 0,2 мс. Расстояние между пьезодатчиком давления и датчиком проводимости составляло 60 мм. Сигналы датчиков подавались на аналого-цифровой преобразователь и обрабатывались на компьютере.

Экспериментально исследован процесс растворения газовых пузырьков (смесь азота и углекислого газа) в воде за ударной волной со ступенчатым профилем. Исследование поведения пузырьков азота за ударной волной в газожидкостной смеси показало, что для заданных параметров среды и волны (статическое давление в среде  $P_0 = 0.5 \div 1.3$  МПа, амплитуда волны  $\Delta P = 2 \div 3$  МПа, начальное объемное газосодержание  $\varphi_0 = 15 \div 20$  %,  $T = 1 \div 10$  °C) при t = 9 мс объемная доля растворенного в воде азота за фронтом волны составляет не более 10 %.

На рис. 1 представлены профили давления (кривые 1) и локального объемного газосодержания (кривые 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении  $P_0 = 0.5$  МПа, температуре среды T = 10 °C и различных начальных значениях объемной концентрации углекислого газа в газовой смеси *n*. Так как при данной температуре не происходит образования газогидратов ( $T_{cr} = 10$  °C — критическая температура гидратизации для углекислого газа), газосодержание в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью газов и количеством растворенного углекислого газа. Непосредственно за фронтом ударной волны газовые пузырьки сжимаются адиабатически (кривые 2) и дробятся вследствие неустойчивости Кельвина — Гельмгольца (см. [16]). По мере дробления пузырьков за фронтом волны происходит тепловая релаксация газа в пузырьках, газосодержание должно уменьшаться до значений, соответствующих изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне (как для нерастворимых пузырьков азота) (кривые 3). Однако процесс интенсивного растворения углекислого газа приводит к более значительному уменьшению объемного газосодержания за ударной волной. В течение исследуемого промежутка времени пузырьки чистого углекислого газа практически полностью растворяются за фронтом волны (см. рис. 1,*a*). На начальной стадии основной вклад в растворение вносит конвективная диффузия, обусловленная относительным движением газовых пузырьков в жидкости за фронтом ударной волны. Этот период времени определяется временем дробления газовых пузырьков и временем выравнивания скоростей газовой и жидкой фаз. На бо́льших временах растворение обусловлено молекулярной диффузией газа в жидкость. Кроме того, вследствие дробления газовых пузырьков на мелкие включения в окрестности пузырька происходит интенсивное перемешивание жидкости, которое также вносит вклад в процесс растворения газа.

Результаты сравнения экспериментально полученных профилей газосодержания (кривые 2 на рис. 1) с аналогичными профилями в случае изотермического сжатия газовых пузырьков за ударными волнами близкой амплитуды (кривые 3 на рис. 1) при различных значениях концентрации углекислого газа в пузырьках позволяют сделать вывод, что добавление нерастворимого (или слаборастворимого) газа (азота) приводит к увеличению газосодержания за волной. Однако сравнение значений объемной концентрации растворенного газа при t = 9 мс на рис. 1, a-e показывает, что эти значения соответствуют начальным значениям объемной концентрации углекислого газа в пузырьках (в пределах погрешности измерения профиля газосодержания). Таким образом, наличие нерастворимого газа в пузырьке практически не оказывает влияния на процесс растворения, в то время как при абсорбции (или конденсации) даже малые добавки неабсорбируемого газа приводят к существенному замедлению этого процесса вследствие блокирования межфазной границы неабсорбируемым газом [17]. Блокирование межфазной границы неабсорбируемым газом обусловлено наличием конвективного потока абсорбируемого и неабсорбируемого газов к межфазной границе. В исследуемой задаче о растворении пузырьков смеси газов в жидкости процесс определяется кинетикой растворения и скоростью отвода растворенного газа с межфазной границы в жидкость. При этом время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке  $au_d$  значительно меньше времени растворения. Действительно, для параметров среды, соответствующих рис. 1,  $\tau_d = R^2/(\pi D) < 0.5$  мс (R — характерный радиус газовых включений раздробленного пузырька; D — коэффициент диффузии углекислого газа в азоте). Следовательно, в процессе растворения пузырьков смеси газов углекислый газ успевает приблизиться к межфазной границе, а азот — удалиться от нее, концентрация углекислого газа в пузырьке выравнивается, и замедления процесса растворения не происходит.

Отметим, что на рис. 1 несовпадение фронтов волны давления и объемного газосодержания обусловлено последовательным расположением датчиков в ударной трубе.

На рис. 2 представлены профили давления (кривые 1) и локального объемного газосодержания (кривые 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении  $P_0 = 1,3$  МПа, температуре среды T = 10 °C и различных начальных значениях объемной концентрации углекислого газа в газовой смеси n. Увеличение статического давления  $P_0$  в среде при близких абсолютных значениях амплитуд волн  $\Delta P$  приводит к увеличению времени дробления пузырьков за фронтом волны и времени тепловой релаксации газа в пузырьках, а главное, к уменьшению скорости растворения углекислого газа в воде (ср. рис. 1,aи рис. 2,a). Если при  $P_0 = 0,5$  МПа (см. рис. 1,a) на исследуемых временах углекислый газ полностью растворился, то при  $P_0 = 1,3$  МПа (см. рис. 2,a) растворилось немногим более половины объема углекислого газа. В основном это обусловлено уменьшением отно-





Рис. 2. Профили давления (1), объемного газосодержания (2), а также объемного газосодержания при изотермическом сжатии пузырьков (3) в ударной волне при растворении газа ( $P_0 = 1,3$  МПа, T = 10 °C):

 $\begin{array}{l} a \; - \; \Delta P \; = \; 2,3 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 15,5 \; \, \%, \; n \; = \; 100 \; \; \%; \\ \delta \; - \; \Delta P \; = \; 2,45 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 21,1 \; \%, \; n \; = \; 25 \; \%; \; s \; - \\ \Delta P \; = \; 3,2 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 19,1 \; \%, \; n \; = \; 25 \; \% \end{array}$ 

сительной скорости газовых пузырьков за фронтом волны и увеличением размера газовых включений [16].

Добавление в пузырьки нерастворимого в воде газа (азота) при статическом давлении  $P_0 = 1,3$  МПа и постоянной амплитуде волны приводит к практически полному прекращению растворения углекислого газа (см. рис. 2, $\delta$ ). Таким образом, наличие нерастворимого газа в пузырьке при повышении статического давления оказывает влияние на процесс растворения, что обусловлено влиянием выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке. С ростом статического давления увеличивается размер раздробленных пузырьков и линейно уменьшается коэффициент диффузии в газовой фазе. Время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке  $\tau_d$  (см. рис. 2, $\delta$ ) составляет несколько миллисекунд, что сравнимо со временем растворения.

При увеличении амплитуды ударной волны размер раздробленных пузырьков и время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках уменьшаются, что приводит к уменьшению влияния нерастворяющегося газа в пузырьках и увеличению растворимости (см. рис. 2,6).

Рассмотрим процесс образования гидрата углекислого газа в пузырьках из смеси азота и углекислого газа в воде за ударной волной со ступенчатым профилем при температуре среды T = 1 °C. Этой температуре соответствует равновесное давление  $P_e \approx 1,35$  МПа, при котором образуется гидрат углекислого газа [18]. В этом случае в газожидкостной среде за ударной волной с большей амплитудой возможно гидратообразование. Отметим, что при изменении температуры среды от значения T = 10 °C до значения T = 1 °C степень растворимости углекислого газа в воде увеличивается на 50 %. На рис. 3 представлены профили давления (кривые 1) и локального объемного газосодержания (кривые 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении  $P_0 = 0,5$  МПа, температуре среды





Рис. 3. Профили давления (1), объемного газосодержания (2), а также объемного газосодержания при изотермическом сжатии пузырьков (3) в ударной волне при растворении газа и гидратообразовании ( $P_0 = 0.5$  МПа, T = 1 °C):

 $\begin{array}{l} a \; - \; \Delta P \; = \; 2,3 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 13,9 \; \%, \; n \; = \; 100 \; \%; \\ \delta \; - \; \Delta P \; = \; 2,35 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 20,7 \; \%, \; n \; = \; 55 \; \%; \; s \; - \\ \Delta P \; = \; 2,2 \; \mathrm{M\Pi a}, \; \varphi_0 \; = \; 15,6 \; \%, \; n \; = \; 25 \; \% \end{array}$ 

T = 1 °С и различных начальных значениях объемной концентрации углекислого газа в газовой смеси *n*. Как показано в [16], в случае пузырьков чистого углекислого газа гидратообразование за ударной волной происходит со скоростью, приближенно равной скорости растворения углекислого газа в воде за ударной волной близкой амплитуды. Следовательно, изменение характера зависимости  $\varphi(t)$  на рис. 3,*a* обусловлено совместным влиянием процессов растворения и гидратообразования. Из результатов сравнения объемной концентрации частично растворенного и частично гидратизированного углекислого газа за ударными волнами с близкими амплитудами на рис. 3,*a*-*b* следует, что они соответствуют начальным значениям объемной концентрации углекислого газа в пузырьках (в пределах погрешности измерения профиля газосодержания). Таким образом, наличие нерастворимого газа (азота) в пузырьке практически не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования.

Результаты сравнения профилей газосодержания на рис. 3 и рис. 1 для соответствующих начальных концентраций углекислого газа в пузырьках показывают, что уменьшение температуры среды не приводит к увеличению скорости изменения газосодержания, обусловленного процессом гидратообразования. Это может быть обусловлено процессом образования на межфазной границе частиц газогидрата, приводящим к уменьшению площади межфазной поверхности газ — жидкость и соответственно к уменьшению скорости растворения углекислого газа в воде.

На рис. 4 представлены профили давления (кривые 1) и локального объемного газосодержания (кривые 2) за фронтом ударной волны при статическом давлении  $P_0 = 1,3$  МПа, температуре среды T = 1 °C и различных начальных значениях объемной концентрации углекислого газа в газовой смеси n. На рис.  $4, a, \delta$  представлены профили давления и объемного газосодержания в воде с пузырьками чистого углекислого газа при различных





Рис. 4. Профили давления (1), объемного газосодержания (2), а также объемного газосодержания при изотермическом сжатии пузырьков (3) в ударной волне при растворении газа и гидратообразовании ( $P_0 = 1,3$  МПа, T = 1 °C):

 $\begin{array}{l} a & - \Delta P = 2,4 \ \mathrm{M\Pi a}, \ \varphi_0 = 16,5 \ \%, \ n = 100 \ \%; \\ \delta & - \Delta P = 2,85 \ \mathrm{M\Pi a}, \ \varphi_0 = 16,3 \ \%, \ n = 100 \ \%; \\ e & - \Delta P = 2,35 \ \mathrm{M\Pi a}, \ \varphi_0 = 20,2 \ \%, \ n = 55 \ \%; \\ e & - \Delta P = 2,3 \ \mathrm{M\Pi a}, \ \varphi_0 = 16,1 \ \%, \ n = 25 \ \%; \ \partial - \Delta P = 3,0 \ \mathrm{M\Pi a}, \ \varphi_0 = 18,4 \ \%, \ n = 55 \ \% \end{array}$ 

амплитудах волн. Видно, что уменьшение газосодержания, обусловленное растворением углекислого газа и гидратообразованием, существенно зависит от амплитуды ударной волны. Увеличение амплитуды на 20 % приводит к уменьшению общего времени реакции (растворения и гидратообразования) в несколько раз. Это обусловлено тем, что при небольших относительных амплитудах волн часть газовых пузырьков за ударной волной дробится на мелкие газовые включения, а другая часть остается в более крупных газовых включениях [16], что существенно затягивает процессы гидратообразования и растворения (рис. 4,*a*).

Добавление в пузырьки нерастворимого в воде газа (азота) при статическом давлении  $P_0 = 1,3$  МПа и постоянной амплитуде волны приводит к значительному замедлению процессов гидратообразования и растворения углекислого газа (рис. 4, *a*, *b*, *c*). В случае пузырьков с концентрацией углекислого газа n = 100 % в течение исследуемого промежутка времени за фронтом волны гидратизируется и растворяется почти 90 % углекислого газа



Рис. 5. Зависимость изменения относительного объемного газосодержания (t = 9 мс) за фронтом ударной волны от ее амплитуды:

а — T = 10 °С, б — T = 1 °С; 1–4 — P<sub>0</sub> = 0,5 МПа (1 — n = 0, 2 — n = 25 %, 3 — n = 55 %, 4 — n = 100 %); 5–8 — P<sub>0</sub> = 1,3 МПа (5 — n = 0, 6 — n = 25 %, 7 — n = 55 %, 8 — n = 100 %); 9 —  $\varphi_*/\varphi_c$  = 1; 10 — линия, соответствующая полному растворению (гидратизации) углекислого газа в пузырьках с концентрацией n = 25 % ( $\varphi_*/\varphi_c$  = 0,75); 11 — линия, соответствующая полному растворению (гидратизации) углекислого газа в пузырьках с концентрацией n = 25 % ( $\varphi_*/\varphi_c$  = 0,75); 11 — линия, соответствующая полному растворению (гидратизации) углекислого газа в пузырьках с концентрацией n = 55 % ( $\varphi_*/\varphi_c$  = 0,45)

(рис. 4,*a*), в то время как в случае газожидкостной среды с n = 55 % — только около 60 % (рис. 4,*e*). Как отмечено выше (при исследовании процесса растворения углекислого газа), это обусловлено выравниванием концентрации углекислого газа в пузырьке. Кроме того, коэффициент диффузии в газовой фазе зависит не только от давления в среде, но и от температуры среды. Поэтому с уменьшением температуры время выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьке  $\tau_d$  будет увеличиваться, что приведет к увеличению влияния инертного газа на процесс и соответственно к уменьшению скоростей растворения и гидратообразования.

Увеличение амплитуды ударной волны в жидкости с пузырьками смеси газов с одинаковой концентрацией приводит, с одной стороны, к росту давления за фронтом волны, с другой — к уменьшению размера 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. Наоборот, уменьшение размера раздробленных пузырьков в среде приводит к уменьшению времени выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках. Поскольку  $\tau_d$  более существенно зависит от радиуса пузырьков, увеличение амплитуды ударной волны приводит к уменьшению влияния нерастворяющегося газа в пузырьках на процессы гидратообразования и растворения и соответственно к увеличению скоростей исследуемых процессов (рис. 4, *в*, *д*).

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости относительного объемного газосодержания при t = 9 мс за фронтом ударной волны от ее амплитуды при различных значениях начальной концентрации углекислого газа в пузырьках, температуры и начального статического давления в газожидкостной среде ( $\varphi_*$  — измеренное значение объемного газосодержания в момент времени t = 9 мс за фронтом ударной волны;  $\varphi_c$  — расчетное значение, соответствующее изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне). Экспериментальные точки на рис. 5, *a* соответствуют температуре среды T = 10 °C, равной критической температуре образования газогидратов углекислого газа, следовательно, изменение газосодержания обусловлено только растворимостью газа. Точки на рис. 5, *б* 

соответствуют процессу растворения и гидратообразования за ударной волной. Следует отметить, что при одинаковой температуре растворимость в воде азота почти в 50 раз меньше растворимости углекислого газа, тем не менее при исследованных параметрах среды и волны около 10 % азота в пузырьках растворяется в воде (точки 1 и линия 9 на рис. 5). Результаты сравнения экспериментальных точек 8 (а также точек 4) для пузырьков чистого углекислого газа (n = 100 %) на рис. 5,  $a, \delta$  показывают, что уменьшение температуры среды приводит к уменьшению относительного объемного газосодержания для данной амплитуды волны. Это обусловлено увеличением растворимости углекислого газа с уменьшением температуры среды и влиянием процесса гидратообразования [16]. При температуре T = 1 °C (рис. 5,6) процессы гидратообразования в среде начинаются при амплитуде волны  $\Delta P/P_0 \approx 2$  в случае  $P_0 = 1,3$  МПа или  $\Delta P/P_0 \approx 4$  в случае  $P_0 = 0.5$  МПа. Определить долю гидратизированного газа в процессе растворения и гидратообразования путем сравнения точек на рис. 5, а, б достаточно сложно, так как образование на межфазной границе частиц газогидрата приводит к уменьшению площади межфазной поверхности газ — жидкость, что вызывает уменьшение скорости растворения углекислого газа в воде. Разделить процессы растворения и гидратообразования во времени также невозможно вследствие близости их скоростей.

Определим влияние на процессы растворения и гидратообразования наличия в газовых пузырьках слаборастворимого в воде и негидратизируемого газа (азота). Как отмечено выше, при статическом давлении  $P_0 = 0,5$  МПа наличие в пузырьках нереагирующего газа не оказывает влияния на исследуемые процессы. Действительно, точки 2 достаточно близки к линии 10, соответствующей полному растворению (гидратизации) углекислого газа в пузырьках с концентрацией n = 25 %, а точки 3 — к линии 11 (рис. 5). Следует отметить, что отклонение экспериментальных точек от расчетных линий обусловлено неучетом частичного растворения азота в пузырьках. С увеличением статического давления ( $P_0 = 1,3$  МПа) экспериментальные точки 7 для пузырьков с концентрацией углекислого газа n = 55 % значительно отклоняются от линии 11, что обусловлено влиянием процесса выравнивания концентрации углекислого газа в пузырьках на процессы растворения и гидратообразования.

Таким образом, экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа (смесь азота и углекислого газа) при различных начальных статических давлениях и концентрациях углекислого газа. Показано, что при  $P_0 = 0.5$  МПа наличие нереагирующего газа (азота) в пузырьках практически не оказывает влияния на процессы растворения и гидратообразования углекислого газа в воде, в то время как при абсорбции (или конденсации) даже малые добавки неабсорбируемого газа приводят к существенному замедлению этого процесса вследствие блокирования межфазной границы неабсорбируемым газом. При статическом давлении  $P_0 = 1.3$  МПа добавление азота в пузырьки углекислого газа приводит к значительному замедлению процессов растворения углекислого газа и гидратообразования.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Direct ocean disposal of carbon dioxide / Ed. by N. Handa, T. Oshumi. Tokyo: Terrapub., 1995.
- Anderson V., Woodhouse S., Graff O. Fr., Gudmundson J. S. Hydrates for deep ocean storage of CO<sub>2</sub> // Proc. of the 5th Intern. conf. on gas hydrates, Trondheim (Norway), June 13–16, 2005. Trondheim: S. n., 2005. P. ref. 4006. P. 1135–1139.
- Tanaka S., Maruyama F., Takano O., et al. Experimental study on CO<sub>2</sub> storage and sequestration in form of hydrate pellets // Proc. of the 5th Intern. conf. on gas hydrates, Trondheim (Norway), June 13–16, 2005. Trondheim: S. n., 2005. P. ref. 4028. P. 1314–1319.

- 4. Tanaka S., Takano O., Uchida K., et al. Gas hydrate formation technology using low-temperature and low-pressure conditions. Pt 2. Study on application to CO<sub>2</sub> separation with a bench plant // Proc. of the 5th Intern. conf. on gas hydrates, Trondheim (Norway), June 13–16, 2005. Trondheim: S. n., 2005. P. ref. 4031. P. 1332–1339.
- Ota M., Seko M., Endou H. Gas separation process of carbon dioxide from mixed gases by hydrate production // Proc. of the 5th Intern. conf. on gas hydrates, Trondheim (Norway), June 13–16, 2005. Trondheim: S. n., 2005. P. ref. 4032. P. 1340–1343.
- Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S., et al. Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yakohama (Japan), May 19–23, 2002. Yakohama: S. n., 2002. P. 1049–1054.
- Miyata K., Okui T., Hirayama H., et al. A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yakohama (Japan), May 19–23, 2002. Yakohama: S. n., 2002. P. 1031–1035.
- Пат. 2200727 РФ, С 07 С 5/02. Способ получения гидратов газов для транспортировки и хранения / И. С. Гудмундссон. № 97112086/06; Заявл. 02.07.1997; Опубл. 20.03.2003, Бюл. № 8.
- Пат. 2198285 РФ, Е 21 В 43/01. Способ добычи и транспорта природного газа из газовых и газогидратных морских месторождений — "цветы и пчелы" / В. С. Якушев. № 98113838/03; Заявл. 13.07.1998; Опубл. 10.02.2003, Бюл. № 4.
- Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F., et al. Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids // Proc. of the 5th Intern. conf. on gas hydrates, Trondheim (Norway), June 13–16, 2005. Trondheim: S. n., 2005. P. ref. 1010. P. 75–80.
- 11. Пат. 2045718 РФ, F 25 D 3/12. Установка для получения газовых гидратов / К. Б. Комиссаров, В. А. Финоченко. № 5044706/13; Заявл. 29.05.1992; Опубл. 10.10.1995, Бюл. № 28.
- Pat. 2347938 A GB, C 07 C7/152. Production method for gas hydrates and device for producing same / Y. Kozo, F. Tetsuro, K. Takahiro, K. Yuichi. N 0006039.2. Publ. 20.09.2000.
- Пат. 2270053 РФ, В 01 F 3/04. Способ получения газовых гидратов / В. Е. Донцов, В. Е. Накоряков, Л. С. Черной. № 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 // ПМТФ. 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.
- Habib H. M., Wood B. D. Simultaneous heat and mass transfer in film absorption with the presence of non-absorbable gases // Trans. ASME. 2001. V. 123. P. 984–989.
- Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985.

Поступила в редакцию 4/IX 2007 г., в окончательном варианте — 7/XII 2007 г.