УДК 548.56

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА ЯЧЕЙКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РОСТ ГАЗОВОГО ГИДРАТА

STUDYING OF CELL MATERIAL INFLUENCE ON THE GROWTH OF GAS HYDRATE

Низаева Ирина Григорьевна
кандидат физико-математических наук,
доцент, доцент кафедры геофизики,
Башкирский государственный университет
nizaevaig@rambler.ru

Аннотация. На процессы образования гидратов оказывают влияние многие факторы. Это состояние поверхности камеры, различного рода химические соединения, растворенные в воде, наличие примесей, постоянных электрических или магнитных полей и даже освещенность солнечным излучением. В ходе экспериментов по изучению влияния постоянного электрического поля на рост гидратов автором было обнаружено, что материал ячейки и состояние его поверхности так же оказывают влияние на появление первых зародышей кристаллов гидрата и на характер образования гидратной массы. Был проведен ряд экспериментов по образованию гидрата углекислого газа в реакторной камере, внутренняя поверхность которой была покрыта различными материалами. Использовались такие материалы как сталь, медь, бронза и фторопласт. В ходе выполнения экспериментов отмечено, что кристаллы гидрата пространственно растут совершенно по-разному при различных материалах, отличается и количество образовавшегося гидрата.

Ключевые слова: газовый гидрат, материал ячейки высокого давления.

Nizaeva Irina Grigorievna
Candidate of physical and mathematical sciences, Associate professor,
Associate professor of geophysics,
Bashkir State University
nizaevaig@rambler.ru

Annotation. The A lot of factors influence on the processes of generation and growth of hydrate crystals. Such factors as condition of chamber surface, different chemical compounds dissolved in water, presence of mixtures, constant electric and magnetic fields and even illumination. During experiment of studying of constant electric field influence on hydrate growth authors discovered that cell material also influences on generation of the first germs of hydrate crystals and on character of generation of hydrate mass. A series of experiments of generation of carbon dioxide hydrate in reactor chamber, where internal surface was covered by different materials, was carried out. It was used such materials as steel, cooper, bronze and fluoroplastic. During experiment it was noted that change of cell material influences not only on spatial location of hydrate mass, but also on quantity of generated hydrate.

Keywords: gas hydrates, cell material.

За последние десятилетия интерес к проблемам техногенных и природных газовых гидратов во всем мире заметно усилился. Это обусловлено тем, что газовые гидраты – последний, промышленно значимый источник углеводородного сырья на земном шаре, геологические ресурсы которого заметно превышают запасы нефти и традиционного газа. В то же время природные газовые гидраты рассматриваются и как индикаторы более глубоких залежей углеводородов. С выходом на добычу нефти и газа в зоне распространения многолетнемерзлых пород в акваториях Мирового океана на большие глубины обостряется и проблема техногенного образования гидратов. Все это требует дальнейшего более глубокого и всестороннего изучения газовых гидратов для поиска эффективных технологий разработки гидратных залежей и методов предотвращения образования техногенных гидратов.

Одним из важнейших вопросов изучения кинетики образования кристаллов гидрата является выявление разного рода факторов, оказывающих существенное влияние на данный процесс. Известно, что на образование гидрата влияет наличие в водной фазе солей, низших спиртов, водорастворимых и нефтерастворимых поверхностно-активных веществ и ряда других химических соединений. Оказывает влияние на скорость образования зародышей кристаллов гидрата агрегатное состояние вещества, образующего гидрат, и воды, степень и скорость охлаждения системы, состояние поверхности реакторной камеры. Процесс роста кристаллов гидрата заметно облегчается при увеличении скорости газового потока, насыщенного парами воды, пульсациях давления, внесении маленьких кристалликов гидрата или других зародышей кристаллизации и т.д. К изменению условий образования гидратов приводит предварительная магнитная обработка воды и наличие постоянного магнитного поля [1]. Отмечено изменение скорости образования кристаллов гидрата в зависимости от освещенности дневным светом [2]. Существенное влияние на кривую фазового равновесия газового гидрата оказывает наличие постоянного электрического поля [3, 4]. В ходе экспериментов по изучению кинетики образования гидратов в электрическом поле было отмечено, что в реакторной камере, выпол-

ненной из другой марки стали, пространственно рост гидрата происходит по-другому. Это навело на мысль осуществить рост гидрата в ячейках, выполненных из различных материалов.

В данной работе экспериментально изучалось влияние материала ячейки на процесс образования гидрата углекислого газа. Для исследований была взята ячейка высокого давления, ранее использовавшаяся в экспериментах по изучению влияния постоянного электрического поля на кинетику образования гидратов [4]. Схематическое изображение ячейки приведено на рисунке 1. Корпус ячейки выполнен из нержавеющей стали в форме полого цилиндра 1, закрытого с торцов крышками 2, выполненными из оргстекла для визуального наблюдения за процессом роста гидрата, которые удерживаются накидными стальными гайками 3. Переходники 4 и заглушки 5 предназначены для подачи газа, воды и ввода датчиков температуры и давления. Цилиндрический стержень 6, расположенный вдоль оси корпуса, является электродом. С помощью клеммы 7 корпус ячейки заземляется.

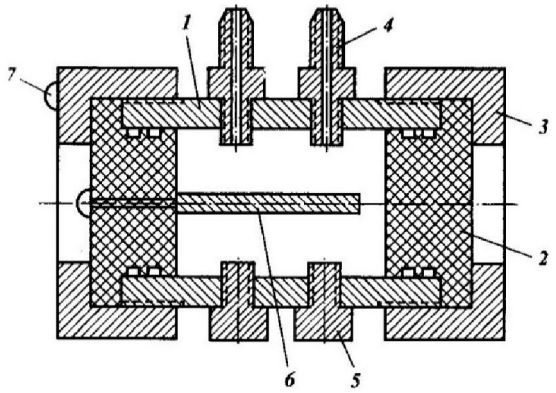

Рисунок 1 – Схематическое изображение ячейки высокого давления

В данной работе рост гидратов изучался без электрического поля, но в дальнейшем данная реакторная камера будет использована для проведения экспериментов по образованию гидрата углекислого газа в ячейках из различного материала в присутствии постоянного электрического поля.

В проведенных экспериментах цилиндрическая ячейка, изготовленная из нержавеющей стали, наполовину объема заполнялась дистиллированной водой и помещалась в холодильную камеру так, чтобы ось реакторной камеры была горизонтальна. Такое положение ячейки позволяет вести визуальное наблюдение за ростом кристаллов, как в газовой, так и в жидкой среде. Кристаллы гидрата выращивались в статических условиях, то есть баз встряхивания и использования магнитной мешалки. Чтобы избежать образования льда в ячейке, в опытах устанавливались только положительные температуры (3 ÷ 7 °С). На данном диапазоне температур давление перехода углекислого газа из газообразного состояния в жидкое составляет величину порядка 37 ÷ 42 атмосфер. Указанным значениям температуры соответствуют следующие значения давления образования гидратов углекислого газа: 18 ÷ 30 атмосфер. Учитывая тот факт, что влияние многих факторов приводит к смещению кривой фазового равновесия, в ячейку подавалось максимально возможное давление при заданной температуре и его значение соответствовало давлению перехода углекислого газа в жидкое состояние. Поэтому жидкая фаза состояла из воды, заполняющей ячейку на половину объема, и жидкого углекислого газа в виде тонкого слоя в несколько миллиметров на поверхности воды. Это позволяло наблюдать за ростом гидрата в трех средах (вода с растворенным углекислым газом, жидкий углекислый газ, газообразный углекислый газ) и на их границах. Следует отметить, что более высокое давление приводит к ускорению процесса образования кристаллов гидрата.

Внутренняя поверхность стальной ячейки полностью закрывалась полым фторопластовым цилиндром. Затем во фторопластовый цилиндр вставлялся цилиндр меньшего диаметра, выполненный из другого материала, который контактировал с водой и газом, образующим гидрат. Поверхность цилиндров была хорошо отшлифована. В качестве материалов использовались медь, бронза, фторопласт и сталь марки 45, окисляющаяся при контакте с влагой. В процессе роста гидрата фиксировалось изменение давления и температуры. Весь процесс записывался на видеокамеру в течение 6 часов. При разложении гидрата также фиксировались температура и давление. Газ пропускался через газовый счетчик. Процесс разложения фиксировался на видеокамеру.

На рисунках 2–4 приведены фотографии кристаллов гидратов углекислого газа, полученные через 6 часов роста в ячейках, соответственно с внутренней поверхностью покрытой различными материалами.

На рисунке 2 приведены ячейки с внутренними цилиндрами, выполненным из двух марок стали.

Изучение видеоматериалов позволило отметить следующее. Рост гидрата в ячейке слева (рис. 2) начинался сразу после подачи необходимого давления. Кристаллы начинали расти на границе углекислый газ-вода, утолщались у стенки камеры и продолжали рост в большей степени в водной фазе. Следует отметить, что если между корпусом ячейки и внутренним цилиндром не помещать фторопласт, то характер роста гидрата иной. В этом случае оказывает влияние скорость охлаждения внешнего корпуса, что

приводит к более активному росту кристаллов по всей охлаждающей поверхности. В данной статье рассматриваются только эксперименты с обязательным использованием фторопластового цилиндра.

Рисунок 2 – Формы гидратной массы в ячейке с внутренней поверхностью, покрытой нержавеющей сталью (слева) и в ячейке с внутренней поверхностью, покрытой маркой стали 45 (справа)

На рисунке 2 справа приведена ячейка с внутренним цилиндром, выполненным из марки стали, окисляющейся (ржавеющей) во влажной среде. С данным покрытием кристаллы гидрата росли от поверхности раздела по стенке камеры преимущественно в газовую фазу. Кристалл, расположенный в нижнем правом углу, вырос от корпуса из-за неплотного прилегания фторопластового цилиндра к стеклу.

На рисунке 3 приведены ячейки с внутренним цилиндром, выполненным соответственно из меди (слева) и бронзы (справа).

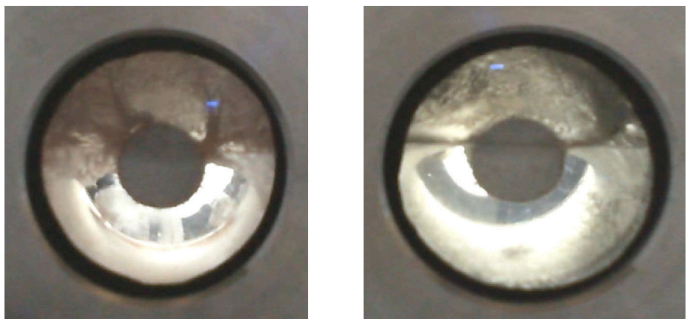

Рисунок 3 – Форма гидратной массы в ячейке с внутренней поверхностью, покрытой медью (слева) и бронзой (справа)

Как и в предыдущих случаях кристаллы гидрата начинают расти от поверхности раздела, утолщаясь на стенках камеры. Для бронзы и меди рост гидрата продолжается в основном в газовой фазе.

На рисунке 4 приведена ячейка с внутренним цилиндром, выполненным из фторопласта.

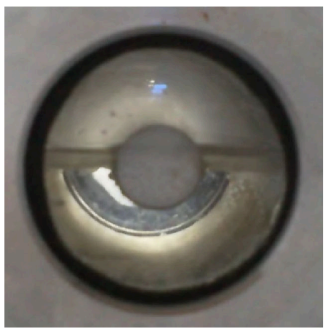

Рисунок 4 – Форма гидратной массы в ячейке с внутренней поверхностью, покрытой фторопластом

В этом случае газовый гидрат равномерно рос на границе раздела газ-вода. Образовавшийся слой гидрата имел одинаковую толщину. Что-то похожее на иней покрывало центральный электрод в жидкой фазе и незначительную часть внутренней поверхности.

В большинстве рассмотренных случаев, на стекле образуется тонкий слой кристаллов гидратов, который при снижении давления разлагается в первую очередь.

Анализ видеоматериалов показал, что для всех материалов, кроме меди, рост гидратов начинается сразу после подачи давления. Для медного покрытия в трех опытах визуально кристаллы появлялись не ранее, чем через 0,5 часа после подачи необходимого давления.

Определение количества газа, прошедшего через счетчик после начала разложения гидрата, показало, что для обоих марок стали гидрата образуется больше, чем для других материалов (в наших опытах больше в 1,5 раза).

Определение давления диссоциации полученных кристаллов гидрата в ячейках с различным покрытием показало, что в пределах погрешности эксперимента значение давления диссоциации не отличаются от литературных данных для гидрата углекислого газа.

Таки образом, анализ экспериментальных данных показал, что материал реакторной камеры оказывает влияние на пространственное расположение образовавшейся гидратной массы и на количество связавшегося в гидрат газа, что обусловлено характером межмолекулярного взаимодействия контактирующих с поверхностью ячейки сред: газообразного и жидкого углекислого газа, а также воды с растворенным в ней газом.

Литература:

1. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. – М. : Недра, 1985. – 232 с.
2. Makogon Y. Natural gas hydrates – A promising source of energy // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2010; 2: 49–59.
3. Irina Nizaeva. Experimental investigation of the impact of electric field on gas hydrate formation : Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, 2011.
4. И.Г. Низаева, Ю.Ф. Макогон. Воздействие электромагнитных полей на нетрадиционные виды углеводородного сырья // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2013. – № 3. – С. 45–57.

References:

1. Makogon Yu.F. Gas hydrates, prevention of their education and use. – M. : Nedra, 1985. – 232 p.
2. Makogon Y. Natural gas hydrates – A promising source of energy // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2010; 2: 49–59.
3. Irina Nizaeva. Experimental investigation of the impact of electric field on gas hydrate formation : Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, 2011.
4. I.G. Nizayeva, Yu.F. Makogon. Impact of electromagnetic fields on nonconventional types of hydrocarbonic raw materials // Geology and minerals of the World Ocean. – 2013. – № 3. – P. 45–57.