



УДК 532.529

# ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ<sup>1</sup>

*В. Е. Донцов*

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

**Аннотация.** Экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в жидкости с пузырьками однородного газа и смеси газов. Показано, что эти процессы обусловлены дроблением газовых пузырьков, приводящим к резкому увеличению межфазной поверхности и уменьшению размера газовых включений. Исследованы механизмы гидратообразования за фронтом волны. Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за ударной волной ступенчатого профиля.

**Ключевые слова:** ударная волна, газожидкостная среда, дробление, растворение, гидратообразование

---

## 1 Введение

Важнейшей проблемой, стоящей перед энергетическими компаниями, использующими в качестве энергоносителя природный газ, является эффективность его транспортировки и хранения. Одним из перспективных способов перевозки газа, при отсутствии трубопровода, является перевод газа в газогидратное состояние и его транспортировка в твердом виде при атмосферном статическом давлении и пониженной температуре ( $-10 \div -20^\circ\text{C}$ ) [1, 2]. Как показывают оценки, выполненные японскими и норвежскими учеными [1, 2], газогидратная технология транспортировки и хранения природного газа является наиболее экономически выгодной для небольших газовых месторождений и шельфовых месторождений природного га-

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 06-01-00142, 06-08-00657) и в рамках программы ОЭМПУ РАН

за. Оценки специалистов показывают, что около 80% мировых запасов свободного природного газа находятся в средних и маломасштабных месторождениях, и около половины — в прибрежном шельфе.

Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыливание струи, насыщенной газом, в атмосфере газа; интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом; вибрационное воздействие на жидкость, насыщенную газом; ультразвуковое воздействие на среду. Основным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов.

Одним из возможных путей использования методов интенсификации получения газовых гидратов является кристаллогидратный метод опреснения минерализованных вод. Использование для этого гидратов фреонов является наиболее технически простым и экономически выгодным [3].

В данной работе экспериментально исследованы процессы дробления газовых пузырьков, их растворения и образования гидрата газа за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа фреона-12 и смеси углекислого газа с азотом. Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за ударной волной ступенчатого профиля и проведено сравнение с опытными данными.

## 2 Экспериментальная установка

Опыты проводились на установке «ударная труба». Рабочий участок представлял собой вертикально расположенную толстостенную стальную трубу с внутренним диаметром 53 мм и длиной 1.5 м, ограниченную снизу твердой стенкой. В нижней части рабочего участка по его периметру через отверстия в жидкость вводились газовые пузырьки. Такой способ ввода пузырьков позволил получить достаточно большие объемные газосодержания. Средний радиус пузырьков для разных газосодержаний изменялся в пределах 2–3 мм. В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода, насыщенная газом до равновесного состояния при данных начальных условиях (температуре и атмосферном давлении). Рабочие газы — фреон-12 и смесь углекислого газа с азотом. Рабочий участок термостатировался путем прокачивания охлаждающей жидкости между наружной стенкой рабочего участка и кожухом рабочего участка. Температура жидкости в рабочем участке измерялась двумя термомпарами, расположенными в верхней и нижней части рабочего участка. Среднее по длине рабочего участка начальное газосодержание 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 оптические окна в верхней

части рабочего участка. Разрешающая способность при съемке составляла 6.5 мкм на пиксель. Для фотографирования пузырьков за ударной волны использовалась лампа-вспышка, запускающаяся от генератора импульсов в заданный момент времени. Изменяя время задержки запускающего импульса, получаем фото пузырьков в жидкости через необходимый интервал времени за фронтом ударной волны. Длительность лампы-вспышки составляла менее микросекунды.

Волны давления ступенчатой формы создавались разрывом диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления длиной 2 м и рабочий участок. Разрыв диафрагмы производился пневматическим ножом в заданный момент времени. Профили волн давления регистрировались двумя пьезоэлектрическими датчиками давления и тензодатчиком, расположенными по длине рабочего участка и заделанными заподлицо с его внутренней стенкой. Локальный профиль изменения объемного газосодержания за ударной волной измерялся датчиком проводимости, расположенным в средней части рабочего участка. Датчик проводимости измерял среднее по сечению и высоте 20 мм рабочего участка объемное газосодержание. Характерное время осреднения объемного газосодержания в волне датчиком проводимости определялось временем прохождения волны через датчик и составляло менее 0.2 мс. Сигналы с датчиков подавались на АЦП и обрабатывались на компьютере.

### 3 Теоретическая модель

Предложена теоретическая модель процесса гидратообразования за фронтом ударной волны ступенчатой формы [4]. Пусть имеется объем насыщенной жидкости с пузырьками газа, который в начальный момент времени подвергается ударно-волновому нагружению. Будем считать, что давление в среде меняется скачкообразно от значения  $P_0$  до  $P > P_0$ . Рассмотрим случай, когда при таком воздействии среда попадает в область фазовых состояний, где возможно гидратообразование.

Как и любой процесс кристаллизации, процесс гидратообразования состоит из флуктуационного зарождения центров кристаллизации (которое наиболее вероятно на свободной поверхности контакта газ-вода, то есть на поверхности пузырьков) и последующего роста гидратной массы вокруг зародышей. При этом зарождение новых центров возможно как на чистой поверхности контакта (гомогенная нуклеация), так и на примесных частицах (гетерогенная нуклеация). Простые оценки показывают, что характерное время ожидания появления зародыша  $\tau_{hom}$  в гомогенном процессе на поверхности пузырька много больше времени гидратизации  $t_h^{exp}$ , полученного в эксперименте ( $\tau_{hom} = 1/(J_{hom}\pi R_b^2) \simeq 3.5$  мин, где  $R_b$  — радиус

пузырька;  $J_{hom}$  — частота гомогенной нуклеации, а  $t_h^{exp} = (1 - 10)$  мс). Это позволяет заключить, что нуклеация зародышей в рассматриваемом процессе имеет гетерогенную природу. В данном случае зарождение центров кристаллизации проходит очень быстро, поэтому с хорошей точностью его можно считать мгновенным.

Рост гидратной массы характеризуется двумя стадиями. На первой стадии после зарождения центров кристаллизации происходит интенсивный рост поверхностно-пленочного гидрата до полного перекрытия свободной поверхности контакта газ–вода. Вторая стадия характеризуется объемно-диффузионным образованием гидрата, когда гидратообразователь диффундирует через гидратную пленку к воде. Если радиальная скорость роста гидратной пленки остается постоянной при неизменных термодинамических условиях процесса, то объемно-диффузионное образование гидрата со временем экспоненциально замедляется (что обусловлено увеличением толщины пленки). При этом скорость объемно-диффузионного роста гидрата на порядки меньше скорости роста поверхностно-пленочного гидрата.

В работе [6] отмечено, что при образовании газовых гидратов внутри движущегося в воде газового пузыря, гидрат нарастает на поверхности в виде «хлопьев». Было установлено, что «одежда» из гидратных кристаллов, по-видимому, не представляет значительного препятствия для взаимодействия воды и газа, и свободная поверхность контакта фактически всегда есть. То есть объемно-диффузионная стадия роста гидратной массы фактически отсутствует. Следовательно, в качестве механизма гидратообразования примем следующий механизм. Гидрат газа образуется на поверхности пузырьков. Нуклеация зародышей газгидрата происходит на гетерогенных центрах и полагается мгновенной. Кристаллы газгидрата (в первом приближении) имеют сферическую форму, а скорость их роста  $v_h$  зависит прямо пропорционально от степени метастабильности среды, то есть от переохлаждения относительно равновесной кривой гидратообразования и описывается соотношением  $v_h = K\Delta T$ , где  $K$  — кинетический коэффициент;  $\Delta T$  — переохлаждение. Данное соотношение справедливо при  $t < (2Ku\Delta T/T^{eq})^{-1}a/(KT^{eq})^2$ ,  $Ku = L/(cT^{eq})$ , когда скрытой теплотой фазового перехода, выделяющейся вследствие роста зародыша, можно пренебречь. Здесь  $T^{eq}$  — равновесная температура гидратизации;  $a$  — температуропроводность жидкости;  $c$  — теплоемкость жидкости;  $L$  — теплота гидратизации;  $Ku$  — критерий Кутателадзе .

Очевидно, что рост гидратной массы приводит к уменьшению размера пузырьков, а следовательно, и их объемной концентрации  $\varphi: \varphi/\varphi_0 = V_b/V_{b0}$ , где  $V_b$  — объем пузырьков. Найдем зависимость  $\varphi(t)$  из следующих соображений. Масса кристалла гидрата определяется соотношением  $m_h = (4\pi/3)\rho_h(\int_0^t v_h dt)^3$ , где  $\rho_h$  — плотность гидрата. Следовательно, суммарная масса всех кристаллов гидрата  $M_b^h$  на поверхности пузырька и мас-

са газа  $M_b^{gh}$ , содержащегося в них, будут равны  $M_b^h = 4\pi R_{b0}^2 N_s m_h$ ;  $M_b^{gh} = (\mu_g/\mu_h)M_b^h$ , где  $N_s$  — поверхностная плотность активных центров зарождения;  $\mu_g, \mu_h$  — молярная масса газа и гидрата соответственно.

Для нахождения массы газа в пузырьке  $M_b^g$  запишем соотношение материального баланса  $-(dM_b^g/dt) = dM_b^{gh}/dt$ . Данное уравнение необходимо дополнить уравнением состояния газа в пузырьке  $PV_b = (M_b^g/\mu_g)RT$ . Это позволяет найти зависимость объемного газосодержания от времени  $\varphi/\varphi_0 = 1 - 4\pi N_s \rho_h RT K^3 \Delta T^3 t^3 / (pR_{b0}\mu_h)$ , а также определить время  $\tau_h$ , когда весь газ, содержащийся в пузырьках, перейдет в гидратное состояние  $\tau_h = 1/(K\Delta T)[pR_{b0}\mu_h/(4\pi N_s \rho_h RT)]^{1/3}$ . Отметим, что в представленной модели не учтен процесс столкновения зерен зародышей газгидрата в процессе их роста. Это произойдет в момент времени  $t^*$ , который определяется из соотношения  $v_h t^* = (\pi N_s)^{-1/2}[\varphi(t^*)/\varphi_0]^{2/3}$ .

## 4 Экспериментальные результаты

Экспериментально исследовано дробление газовых пузырьков фреона-12 в воде за ударной волной ступенчатого профиля. При малых амплитудах ударных волн  $\Delta P/P_0 \sim 0,3$  происходит только формирование кумулятивных струй внутри пузыря, которые выходят с задней (по отношению к направлению волны) кромки пузыря и деформируют его границу. При относительных амплитудах больше единицы наблюдается качественно иная картина дробления газовых пузырей. Возникает неустойчивость границы раздела газ — жидкость из-за относительного движения (неустойчивость Кельвина–Гельмгольца), которая приводит к дроблению газового пузыря на мелкие газовые включения. Размер включений на порядок меньше начального размера пузыря.

Для исследования процессов растворения и гидратизации газа за фронтом ударной волны измерялся объемный локальный профиль газосодержания за волной. На Рис. 1 линией 1 представлены профили локального газосодержания в жидкости при температуре  $T = 16^\circ\text{C}$  для разных амплитуд ударной волны. Так как при данной температуре не происходит образование газогидратов (критическая температура образования газогидрата фреона-12  $T_c = 12^\circ\text{C}$ ), следовательно, газосодержание газа в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью и растворением газа. На Рис. 1(а) представлен профиль локального газосодержания в жидкости для малой амплитуды волны, когда газ не растворяется за ударной волной. Сразу за фронтом прямой ударной волны газ сжимается адиабатически, так как пузырьки еще не дробятся и время тепловой релаксации газа в пузырьках много больше длительности переднего фронта. По мере дробления пузырьков за фронтом волны происходит тепловая релакса-

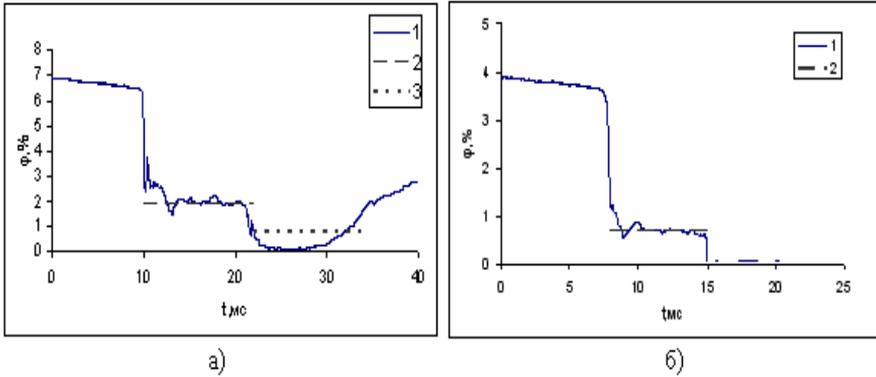


Рис. 1. Профили объемного локального газосодержания в воде за фронтом ударной волны ступенчатой формы.  $T = 16^\circ\text{C}$ . 1 — профиль газосодержания; 2 — линия изотермического сжатия пузырьков в ударной волне; 3 — в отраженной ударной волне. а)  $\Delta P/P_0 = 2.5$ ,  $\varphi_0 = 6.4\%$ , б)  $\Delta P/P_0 = 4.2$ ,  $\varphi_0 = 3.7\%$

ция, газосодержание уменьшается и выходит на линию 2, соответствующую изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне. За фронтом отраженной волны газ изотермически сжимается до линии 3, соответствующей изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне, и далее практически весь растворяется.

При увеличении амплитуды прямой ударной волны газ изотермически сжимается за ее передним фронтом и практически полностью растворяется во фронте отраженной волны — Рис. 1(б). При этом дегазации газа уже не происходит после прихода волны разрежения, и газ остается в метастабильном состоянии в течении наблюдаемого времени (2 секунды).

Рассмотрим процесс гидратообразования за фронтом ударной волны. Отметим, что изменение растворимости фреона-12 в воде с изменением температуры в исследованном диапазоне температур незначительно, и составляет величину  $\sim 2\%$  на  $1^\circ\text{C}$ . На Рис. 2 линией 1 представлены профили локального газосодержания в жидкости при температуре  $T = 1^\circ\text{C}$  для разных амплитуд ударной волны. Равновесное давление гидратообразования фреона-12 в воде при  $T = 16^\circ\text{C}$  составляет порядка 0.05 МПа. Следовательно, при начальном давлении  $P_0 = 0.1$  МПа среда находится в переохлажденном состоянии относительно равновесного состояния, и величина переохлаждения составляет  $4^\circ\text{C}$ . Видно, что по сравнению с кривыми для соответствующих амплитуд на Рис. 1(а) и 1(б), за ее передним фронтом начинается интенсивное падение объемного газосодержания, обусловленное процессом гидратообразования. Характерное время полной гидратизации газа за ударной волной составляет несколько мил-

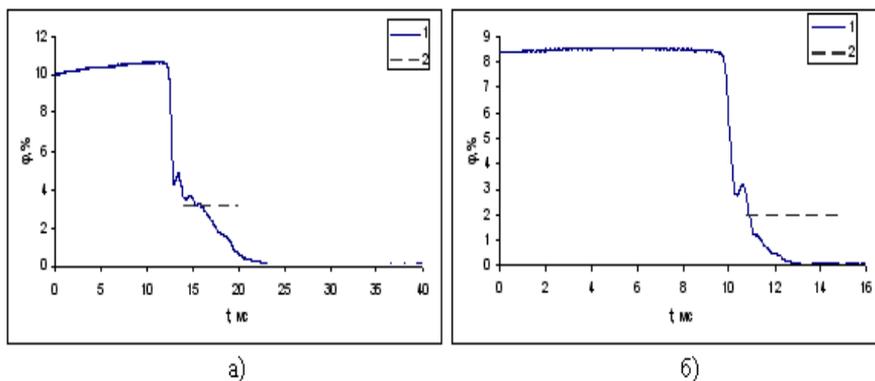


Рис. 2. Профили объемного локального газосодержания в воде за фронтом ударной волны ступенчатой формы.  $T = 1^{\circ}\text{C}$ . 1 — профиль газосодержания; 2 — линия изотермического сжатия пузырьков в ударной волне; 3 — в отраженной ударной волне. а)  $\Delta P/P_0 = 2.5$ ,  $\varphi_0 = 10.7\%$ , б)  $\Delta P/P_0 = 3.3$ ,  $\varphi_0 = 8.4\%$

лисекунд. Полученные скорости роста газогидрата на несколько порядков больше скорости объемно-диффузионного роста газогидратов, предложенных многими авторами [5, 6]. Следовательно, можно предположить, что в процессе сорбционного роста гидратной пленки на поверхности газового пузырька, который определяется кинетическими параметрами и характеризуется высокой скоростью, происходит полный переход газа в пузырьках в гидратную пленку, либо происходит разрушение гидратной пленки. Далее на межфазной границе газ–жидкость происходит образование новой гидратной пленки и идет образование газогидрата минуя объемно-диффузионную стадию роста. Возможно образование гидратной пленки на поверхности пузыря в виде отдельных хлопьев. В этом случае гидратная пленка не препятствует проходу к границе раздела жидкой и твердой фазы, что позволяет образоваться новой гидратной пленки. Исследовано влияние температуры среды на процесс гидратообразования. Показано, что величина переохлаждения за ударной волной относительно равновесного состояния, является определяющей в процессе гидратизации газа. Если температуру среды увеличить до значения  $T = 11^{\circ}\text{C}$ , то процесс гидратообразования за ударной волной прекращается. Это обусловлено невозможностью достичь достаточного уровня метастабильности за фронтом ударной волны, так как температура  $T_c = 12^{\circ}\text{C}$  является критической температурой образования газогидрата фреона-12.

Проведена визуализация поведения газовых пузырьков за фронтом ударной волны в среде с температурой  $T = 1^{\circ}\text{C}$  при условии процесса гидратообразования.

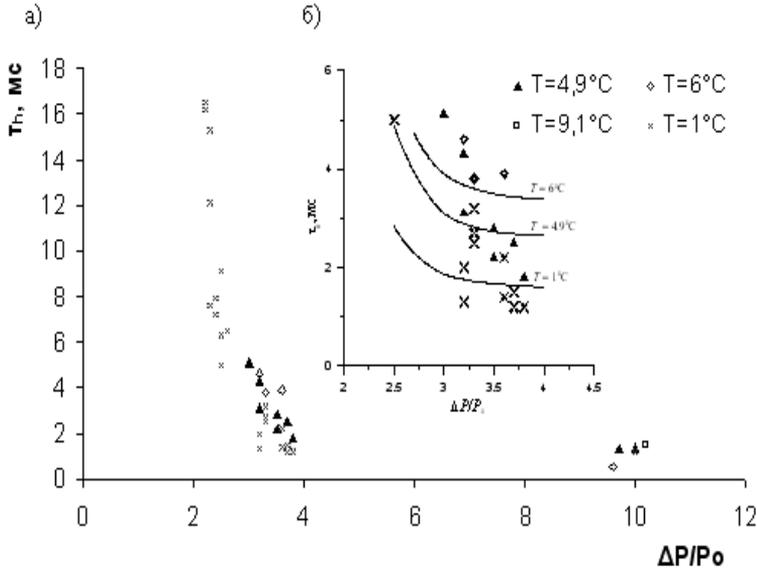


Рис. 3. Время гидратизации газа за фронтом ударной волной ступенчатого профиля от ее амплитуды. Точки — эксперимент, линии — расчет

На Рис. 3 показаны опытные данные (а) и сравнение с расчетом по предложенной модели в увеличенном масштабе (б) по зависимости времени гидратизации газа за фронтом ударной волны от ее амплитуды для разных температур среды. Время гидратизации газа в экспериментах определялось от начала переднего фронта волны до уровня. Где  $\varphi_1 = (P_0/P_1)\varphi_0$  — объемное расчетное газосодержание за фронтом ударной волны при изотермическом сжатии пузырьков;  $\varphi_0$  — начальное объемное газосодержание,  $P_1 = P_0 + \Delta P$  — давление за фронтом ударной волны. С ростом амплитуды ударной волны происходит уменьшение времени гидратизации. Это связано с дроблением газовых пузырьков и ростом давления за фронтом ударной волны. Дробление пузырьков резко уменьшает размер газовых включений и увеличивает межфазную поверхность, а рост давления за фронтом волны увеличивает степень переохлаждения за ударной волной относительно равновесного состояния и, соответственно, степень метастабильности. Видно, что образование газогидратов имеет четкую нижнюю границу по амплитуде волны. Для температуры среды  $T = 1^\circ\text{C}$  граничное значение амплитуды ударной волны  $\Delta P/P_0 \sim 2$ , что близко к граничному значению амплитуды волны, при которой происходит дробление газовых пузырьков на мелкие газовые включения. С увеличением температуры среды нижняя граница амплитуды волны, при которой проис-

ходит образование газогидратов, увеличивается. Для температуры среды  $T = 4.9^\circ\text{C}$  при амплитуде ударной волны  $\Delta P/P_0 \sim 2.5$  образования газогидратов за фронтом прямой ударной волны не происходит на исследуемых временах, и граничное значение амплитуды ударной волны будет в окрестности  $\Delta P/P_0 \sim 2.5 - 3$ . Для температуры среды  $T = 9.1^\circ\text{C}$  при амплитуде ударной волны  $\Delta P/P_0 \sim 3.5$  идет образование газогидратов за фронтом прямой ударной волны, но на исследуемых временах не успевает гидратизироваться даже 90% газа. При больших амплитудах волн ( $\Delta P/P_0 \sim 10$ ), когда степень метастабильности достаточно велика, время гидратизации газа будет определяться, в основном, временем дробления газовых пузырьков за фронтом волны.

Проведены расчеты процесса гидратизации фреона-12 по предложенной модели — Рис. 3(б). Радиус пузырьков варьировался в зависимости от  $\Delta P/P_0$  в соответствии с экспериментом (от 400 мкм при  $\Delta P/P_0 \sim 2.5$  до 100 мкм при  $\Delta P/P_0 \sim 4$ ). К сожалению, в литературе отсутствуют необходимые данные о кинетическом коэффициенте  $K$  для процесса гидратизации, поэтому в расчетах использовалось значение кинетического коэффициента для процесса кристаллизации воды:  $K = 10^{-3} \text{ м}/(\text{с}\cdot\text{К})$ . Число активных центров зарождения полагалось равным среднему значению числа примесных частиц в водопроводной воде:  $N_s = 10^8 \text{ м}^{-2}$ . Видно, что даже достаточно упрощенная модель достаточно хорошо ухватывает основные закономерности процесса гидратообразования за ударной волной — Рис. 3(б). Расчеты подтверждают, что уменьшение времени гидратизации при увеличении  $\Delta P/P_0$  здесь обусловлено, в основном, уменьшением характерного размера газовых включений за ударной волной вследствие дробления газовых пузырьков, а увеличение времени гидратизации при увеличении температуры связано с уменьшением степени переохлаждения, при котором идет процесс.

Экспериментально исследованы процессы растворения и гидратообразования в воде с пузырьками из смеси углекислого газа и азота за ударной волной. Показано, что слаборастворимый компонент смеси оказывает незначительное влияние на процессы растворения и гидратообразования за ударной волной.

## 5 Заключение

Таким образом, экспериментально исследован процесс дробления газовых пузырьков за ударной волной умеренной амплитуды в газожидкостной среде. Получена граница по амплитуде волны перехода от струйного дробления к дроблению вследствие неустойчивости межфазной границы для пузырьков фреона-12 в воде.

Исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды. Показано, что эти процессы обусловлены дроблением газовых пузырьков, приводящим к резкому увеличению межфазной поверхности и уменьшению размера газовых включений. Показано, что характерное время полной гидратизации газа за ударной волной на несколько порядков меньше известных способов гидратизации и составляет несколько миллисекунд. Исследованы механизмы гидратообразования за фронтом волны. Получено, что гидратообразование происходит вследствие сорбционного роста гидратной пленки на поверхности газового пузырька, который определяется кинетическими параметрами (степенью переохлаждения и давлением в среде) и характеризуется очень высокой скоростью.

Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за ударной волной ступенчатого профиля и проведено сравнение с опытными данными.

## Список литературы

- [1] Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y. et al. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – 1. Advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates. Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. Pp. 982–986.
- [2] Gudmundsson J., Mork M., Graff O. Hydrate non- pipeline technology // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. Pp. 997–1002.
- [3] Смирнов Л. Ф. Экспериментальное исследование процесса образования гидратов фреона-12 // Холодильная техника. 1973. № 2. С. 28–34.
- [4] Донцов В. Е., Накоряков В. Е., Чернов А. А. Образование газовых гидратов в газожидкостной смеси за ударной волной // ДАН. 2006. Т. 411, № 2. С. 190–193.
- [5] Макогон Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование // М.: Недра, 1985.
- [6] Истомина В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях // М.: Недра, 1992.