

УДК 532.529

ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ¹

В. Е. Донцов, А. А. Чернов, Е. В. Донцов

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

Аннотация. Экспериментально исследованы процессы дробления, растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях. Представлены расчеты по модели гидратизации газа за ударной волной.

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

1 Введение

Одним из важных факторов изменения климата на Земле является увеличение концентрации двуокиси углерода в атмосфере Земли. В настоящее время предлагаются различные технологии утилизации углекислого газа. Одним из перспективных способов утилизации является перевод газа в газогидратное состояние и хранение на дне океана при пониженной температуре и высоком статическом давлении [1]. Одним из главных параметров, обеспечивающих экономическую целесообразность данного способа, является скорость образования гидрата углекислого газа. Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыливание струи насыщенной газом в атмосфере газа [2], интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом [2] и так далее. Основным недостатком предложенных методов является

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 06-01-00142)

их низкая скорость образования газогидратов. И как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов.

В работе [3] 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 за ударной волной ступенчатого профиля в газожидкостной среде.

В данной работе экспериментально изучен процесс дробления газовых пузырьков, растворения и гидратообразования за ударной волной в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях. Проведены расчеты процесса гидратообразования за ударной волной.

2 Экспериментальные результаты и расчеты по модели

Экспериментально исследовано дробление пузырьков углекислого газа в воде за ударной волны ступенчатого профиля при различных начальных статических давлениях в среде. Показано, что увеличение статического давления в среде приводит к уменьшению критической относительной амплитуды ударной волны, при которой начинается развиваться неустойчивость Кельвина-Гельмгольца и дробление пузырьков, а также к дроблению газовых пузырьков на более мелкие газовые включения.

На Рис. 1 представлены профили волны давления (линия 1), локального объемного газосодержания в волне (линия 2) и фото пузырьков в моменты времени за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0.5$ МПа и температуре среды $T = 10^\circ\text{C}$. Стрелками на профиле объемного газосодержания (линия 2) отмечены и подписаны моменты времени за фронтом ударной волны в точке измерения газосодержания. Так как при данной температуре не происходит образования газогидратов (критическая температура образования гидратов углекислого газа $T = 10^\circ\text{C}$ [4]), следовательно, газосодержание газа в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью и растворением газа. Уже для относительной амплитуды прямой ударной волны $\Delta P/P_0 = 1.7$ за фронтом волны начинается процесс растворения газа в жидкости, что приводит к уменьшению газосодержания (линия 2) по сравнению с расчетом для изотермического сжатия газовых пузырьков (линия 3) — Рис. 1. В момент прихода фронта отраженной от твердого дна волны наблюдается второй скачок уменьшения газосодержания. Так как пузырьки за фронтом отраженной волны раздроблены на еще более мелкие газовые включения ($R_b = (50 - 100)$ мкм — $t_f = 7.5$ мс), то процесс растворения газа за фрон-

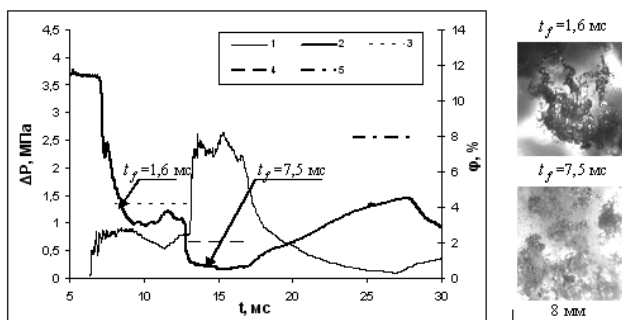


Рис. 1. Профиль ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения газа.

$$P_0 = 0.5 \text{ МПа}, \Delta P = 0.86 \text{ МПа}, \varphi_0 = 11.4\%$$

том отраженной волны усиливается и в течение длительности отраженной волны остается нерастворенной только около четверти газовой фазы. Линия 4 соответствует изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне. После прохождения отраженной волны, в волне разрежения происходит частичная дегазация жидкости, однако, около половины газовой фазы остается в растворенном состоянии (5 — линия изотермического расширения пузырьков за отраженной волной).

Отметим, что скорость растворения газа в жидкости за ударной волной определяется конвективной диффузией и зависит не только от размера газовых включений и относительной скорости газовых пузырьков в жидкости, но и от разности концентраций растворенного газа в жидкости на границе пузырька и далеко от нее [5]. А разность концентраций вследствие закона Генри, в свою очередь, пропорциональна амплитуде волны ΔP .

На Рис. 2 представлены профили волны давления (линия 1), локального объемного газосодержания в волне (линия 2) и фото пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0.5 \text{ МПа}$ и температуре среды $T = 1^\circ\text{C}$ (3–5 — линии изотермического поведения газовой фазы). Следовательно, в ударной волне с достаточной амплитудой возможно гидратообразование. Уменьшение температуры, как было отмечено ранее, приводит к увеличению степени растворимости углекислого газа в воде и, соответственно, к увеличению растворимости газа за фронтом ударной волны. Однако, как видно из сравнения профилей газосодержания на Рис. 2(а) и на Рис. 1 для одинаковых амплитуд ударных волн, в **прямой** ударной волне уменьшение температуры среды слабо влияет на растворимость газа за ее фронтом. Процесса гидратообразования в прямой ударной волне (Рис. 2(а)) также не происхо-

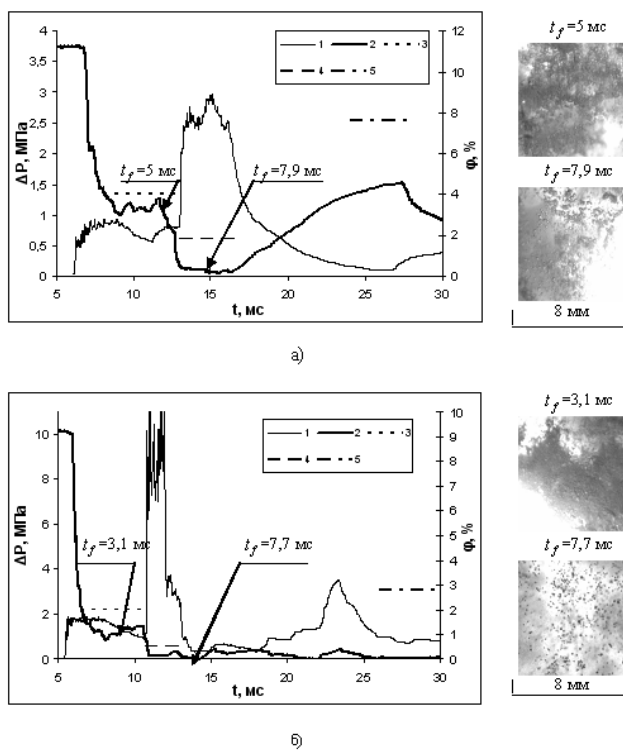


Рис. 2. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения и гидратизации газа. $P_0 = 0.5$ МПа, $T = 1^\circ\text{C}$. а — $\Delta P = 0.86$ МПа, $\varphi_0 = 11\%$, б — $\Delta P = 1.8$ МПа, $\varphi_0 = 9.1\%$

дит, так как уровень метастабильности (превышение давления в среде за ударной волной над равновесным давлением образования газогидрата углекислого газа для данной температуры равным $P_e \sim 1.35$ МПа) очень мал (для фреона-12 в работе [3] было показано, что для интенсивного процесса гидратообразования за ударной волной необходим уровень метастабильности (переохлаждения) в несколько градусов). В то же время из сравнения профилей газосодержания на Рис. 2(а) и на Рис. 1 за фронтом **отраженных** ударных волн видно, что уменьшение температуры приводит к значительному (почти в два раза) уменьшению объемного газосодержания за фронтом отраженной ударной волны. Так как такое значительное уменьшение объемного газосодержания не может быть достигнуто только за счет увеличения растворимости газа, значит происходит процесс гидратообразования за фронтом отраженной ударной волны. Отметим, что уровень метастабильности (переохлаждения) над кривой равновесия гид-

ратообразования для давления в отраженной волне составляет 6.5°C , что обеспечивает интенсивный процесс гидратообразования. После прохождения отраженной волны в волне разрежения происходит частичная дегазация жидкости и разложение газогидрата, однако, часть газа остается в растворенном состоянии — Рис. 2(а).

С увеличением амплитуды волны растворимость газа в жидкости за фронтом ударной волны увеличивается, и для амплитуды $\Delta P/P_0 = 3.6$ почти половина газа растворяется в жидкости за время прохождения волны — Рис. 2(б). Однако, из сравнения профилей объемных газосодержаний за прямой ударной волной для одинаковых амплитуд волн показано, что уменьшение температуры не только не приводит к увеличению растворимости газа, но не происходит и процесса гидратообразования. Хотя уровень метастабильности (переохлаждения) составляет в прямой ударной волне около 5°C — Рис. 2(б). Это связано с тем, что на малых временах за фронтом прямой ударной волны не успевает произойти полного дробления газовых пузырьков на мелкие части и процесс гидратообразования заторможен ($t_f = 3.1$ мс — Рис. 2(б)). За фронтом отраженной ударной волны газовые пузырьки полностью дробятся на мельчайшие газовые включения, частично растворяются и частично гидратизируются, и объемное газосодержание равно нулю. Разделить процессы растворения и гидратообразования вследствие близости их скоростей не удастся.

На Рис. 3 представлены экспериментальные данные суммарной доли растворенного и гидратизированного углекислого газа за фронтом ударной волны в зависимости от ее амплитуды для разных начальных статических давлений в газожидкостной среде. φ — измеренное значение объемного газосодержания за фронтом волны перед приходом отраженной волны (для прямой волны) или волны разрежения (для отраженной волны); φ_c — расчетное значение, соответствующее изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне. Точки 1, 3 соответствуют объемному газосодержанию за прямой ударной волной, а 2, 4 — за отраженной. Светлые точки 1, 2 получены для температуры газожидкостной среды $T = 10^{\circ}\text{C}$ и учитывают только долю растворенного газа за ударной волной в жидкости, а темные точки 3, 4 получены для температуры газожидкостной среды $T = 1^{\circ}\text{C}$ и учитывают суммарную долю растворенного в жидкости и гидратизированного газа. На Рис. 3(а) для всех экспериментальных точек давление в среде за волной меньше равновесного значения образования газогидратов P_e , следовательно, и точки 3, 4 учитывают только процесс растворения газа в жидкости. Видно, что при атмосферном статическом давлении процесс растворения газа в жидкости начинается с амплитуд ударных волн $\Delta P/P_0 \sim 2$, что соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на отдельные части размером на порядок меньше первоначального — Рис. 3(а). Сравни-

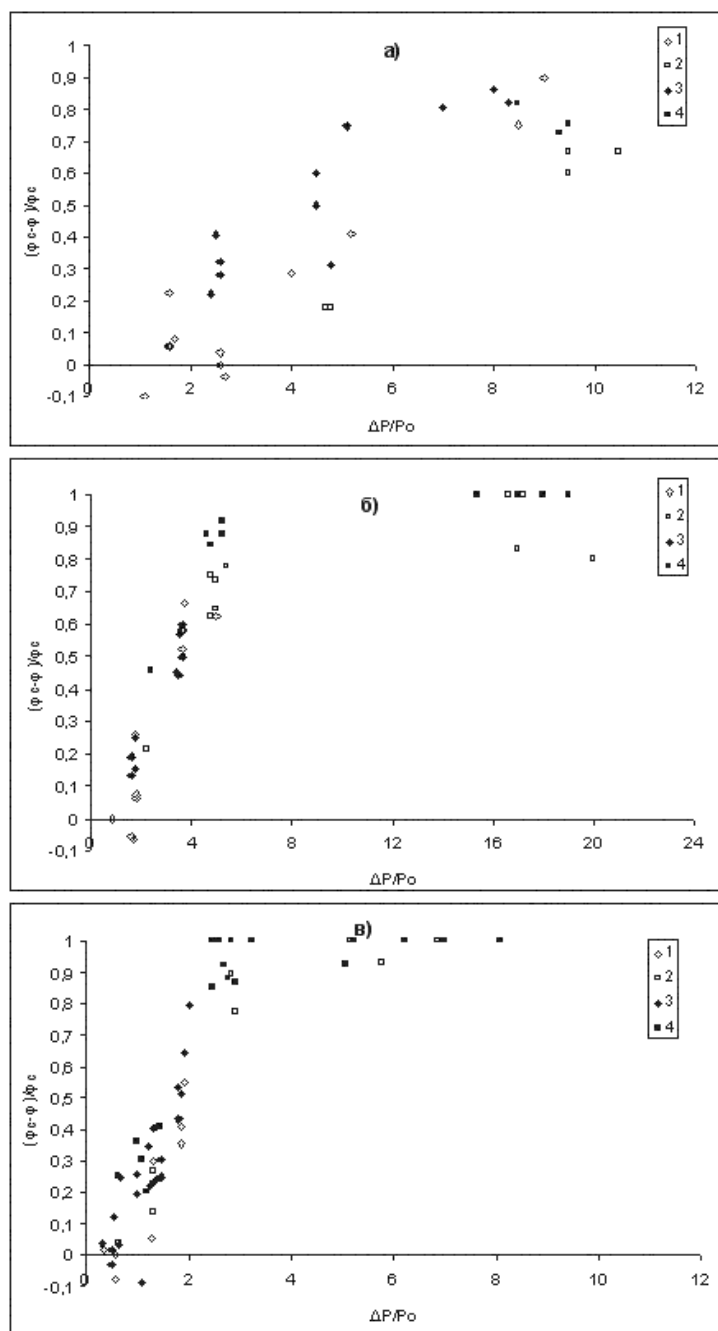


Рис. 3. Суммарная доля растворенного и гидратизированного углекислого газа за фронтом ударной волны. Точки 1, 3 — прямая ударная волна, 2, 4 — отраженная волна. 1, 2 — $T = 10^{\circ}\text{C}$; 3, 4 — $T = 1^{\circ}\text{C}$. а — $P_0 = 0.1$ МПа, б — $P_0 = 0.5$ МПа, в — $P_0 = 1.3$ МПа

вая точки 1 и 3, получим, что растворимость газа за ударной волной растет с уменьшением температуры газожидкостной среды, что соответствует увеличению степени растворимости углекислого газа в воде с изменением ее температуры.

С увеличением статического давления в газожидкостной среде до значения $P_0 = 0.5$ МПа, начало процесса растворения газа в жидкости смещается в область амплитуд волн $\Delta P/P_0 \sim 1$, что также соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца — Рис. 3(б). Сравнивая точки 1 и 3 для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 < 4$, когда процессы гидратообразования за ударной волной незначительны, получим, что растворимость газа в жидкости за ударной волной слабо зависит от температуры среды. В то время как для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 4$ наблюдается значительное расслоение точек 2 и 4, соответствующих разным значениям температур, что не может быть объяснено растворимостью газа в жидкости. Следовательно, можно утверждать, что с увеличением амплитуды ударной волны при $T = 1^\circ\text{C}$ процесс гидратообразования углекислого газа за ударной волной начинает играть существенную роль, и для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 10$ при начальном давлении $P_0 = 0.5$ МПа за несколько миллисекунд более 90% газа переходит частично в газогидратное состояние, а частично растворяется в жидкости.

С увеличением статического давления в газожидкостной среде до значения $P_0 = 1.3$ МПа начало процесса растворения газа в жидкости смещается в область амплитуд волн $\Delta P/P_0 \sim 0,5$, что также соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца — Рис. 3(в). Для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 1$ наблюдается расслоение экспериментальных точек, соответствующих разным значениям температур, что обусловлено совместным влиянием процессов гидратообразования и растворения газа за ударной волной. Следовательно, можно утверждать, что с увеличением амплитуды ударной волны при $T = 1^\circ\text{C}$ процесс гидратообразования углекислого газа за ударной волной начинает играть существенную роль, и для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 3$ при $P_0 = 1.3$ МПа за несколько миллисекунд более 90% газа переходит частично в газогидратное состояние, а частично растворяется в жидкости.

На Рис. 4 представлены расчетные данные по кинетической модели [3] для времени гидратизации углекислого газа в зависимости от амплитуды ударной волны для различных начальных статических давлений в газожидкостной среде (радиус газовых включений уменьшается с ростом амплитуды волны в соответствии с экспериментом). Получено качественное соответствие расчетов и опытных данных по совместному процессу растворения и гидратообразованию за ударной волной. Следовательно, это еще раз подтверждает значительную роль гидратообразования за удар-

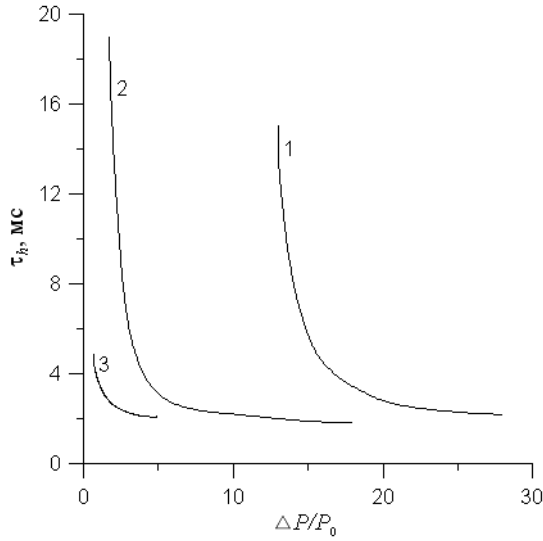


Рис. 4. Расчетное время гидратизации углекислого газа за ударной волной.
 $T = 1^\circ\text{C}$. 1 — $P_0 = 0.1$ МПа, $R_b = (50 - 20)$ мкм; 2 — $P_0 = 0.5$ МПа,
 $R_b = (100 - 10)$ мкм; 3 — $P_0 = 1.3$ МПа, $R_b = (100 - 20)$ мкм

ной волной. Расчеты подтверждают, что уменьшение времени гидратизации при увеличении $\Delta P/P_0$ обусловлено увеличением степени переохлаждения, при котором идет процесс, и уменьшением характерного размера газовых включений за ударной волной вследствие дробления газовых пузырьков. При приближении давления за ударной волной к равновесному давлению образования газогидрата углекислого газа при данной температуре ($P_e \sim 1.35$ МПа), для каждой кривой наблюдается резкое увеличение времени гидратизации, связанное с уменьшением степени переохлаждения среды относительно равновесного значения. Отметим, что расчетные значения времени гидратизации меньше экспериментальных оценочных значений для соответствующих параметров волны. Это обусловлено наличием в эксперименте характерного времени дробления газовых пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны. С ростом амплитуды волны это время уменьшается, но, тем не менее, составляет несколько миллисекунд. А в расчетах процесса гидратизации сразу за фронтом ударной волны закладывался характерный размер газовых пузырьков.

3 Заключение

Экспериментально исследованы процессы дробления, растворения и гидратообразования за фронтом ударной волной умеренной амплитуды в во-

де 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 начинается развитие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и дробление пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны.

Показано, что увеличение статического давления в среде для одинаковых относительных амплитуд волн приводит к увеличению скоростей гидратообразования и растворения газа в жидкости. Основным механизмом увеличения скоростей растворения и гидратообразования с ростом статического давления для одинаковых относительных амплитуд волн являются уменьшение размера раздробившихся газовых пузырьков и увеличение межфазной поверхности. Показано, что скорости растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны близки по величине, и разделить эти процессы в эксперименте не удается.

Получено качественное соответствие расчетов по кинетической модели гидратизации газа за ударной волной в газожидкостной среде с опытными данными.

Список литературы

- [1] Anderson V., Woodhouse S., Graff O. Fr., Gudmundson J. S.. Hydrates for deep ocean storage of CO₂ // Proc. 5 Int. Conf. on Gas Hydrates. Trondheim, Norway, June 13–16. 2005. P. ref. 4006. Pp. 1135–1139.
- [2] Miyata K., Okui T., Hirayama H. et al. A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates, Yakohama, Japan, May 19–23. 2002. Pp. 1031–1035.
- [3] 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.
- [4] Makagon Y. F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company. 1997.
- [5] Dontsov V. E., Nakoryakov V. E. Enhancement of shock waves in a porous medium saturated with liquid having soluble-gas bubbles // Intern. J. Multiphase Flow. 2001. V. 27, № 12. Pp. 2023–2041.