

# Капиллярные течения и самосборка пористых гидратных структур

Амелькин С.В., Игошин Д.Е.

Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики СО РАН, Тюмень

Предложена модель самосборки пористых гидратных структур, в которой учитывается последовательность основных физических процессов: рост гидратов на поверхности водного раствора, формирование островковой структуры, капиллярное течение, отрыв и перенос вторичных ядер кристаллизации к мениску. Модель исследована в рамках метода клеточных автоматов. Получено хорошее соответствие результатов моделирования с экспериментальными данными.

## 1. Введение

При исследовании кристаллизации газовых гидратов (ГГ) в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1] и в разбавленных растворах ингибиторов [2] установлено, что на начальной стадии кристаллизационная структура (КС) растет на поверхности реактора в виде тонкой пленки, состоящей из большого числа «островков» слабо связанных адгезией с поверхностью реактора зерен микрокристаллов ГГ, и сети капиллярных каналов, по которым мигрирует водный раствор. В данной работе наблюдаемый рост пленочной КС связывается с самоподдерживающейся генерацией вторичных центров кристаллизации при капиллярном течении смачивающей пленки раствора.

Рассмотрим процесс массовой кристаллизации, в котором образующиеся в смачивающей пленке раствора микрокристаллы формируют на поверхности реактора двумерную «островковую» КС — совокупность зерен микрокристаллов и каналов между ними с пористостью  $m$ . Рост микрокристаллов на мениске смачивающей пленки раствора вызывает его продвижение за счет капиллярных сил. Течение смачивающей пленки раствора приводит к разрушению зерен, отрыву и перемещению частиц. Основным массоперенос при течении пленки раствора сосредоточен в тонком слое у поверхности раздела раствор–газ. С учетом конечной толщины пленки определенная доля «осколков» переносится течением к мениску, где они выступают в качестве вторичных центров кристаллизации. Таким образом, течение пленки раствора и рост микрокристаллов на мениске пленки взаимосвязаны, что приводит к самоподдерживающейся генерации

вторичных центров кристаллизации и распространению фронта массовой кристаллизации.

Для реально наблюдаемой пористости  $m < 0.5$  продвижение мениска пленки раствора происходит значительно быстрее, чем рост отдельных микрокристаллов. В этом случае скорость движения  $v$  фронта кристаллизации определяется кинетикой роста зерен, а течение пленки раствора «привязано» к процессу роста и задает частоту поступления  $J_f(v)$  вторичных центров кристаллизации на наступающий мениск.

Задача о кинетике роста зерен в пленочной КС в общем случае соответствует известной задаче Колмогорова о кристаллизации слитка. В частном случае [1, 2] роста из раствора зерен с узкой функцией распределения по размерам задачу можно существенно упростить. Покроем площадь пленочной КС сеткой с ячейками в виде правильных многоугольников со стороной  $d$  и зернами в форме круга радиуса  $R$  в центре многоугольников. Выбор ячейки определяется максимально плотным покрытием при данном типе упаковки зерен. Без ограничения общности исследуем покрытие сеткой с квадратными ячейками. При этом пористость КС составляет  $m = 1 - \pi(R/d)^2 (m_{min} = 1 - \pi/4)$ .

## 2. Модель роста кристалла в ячейке

Рассмотрим изометрический (с сохранением формы) рост отдельного кристалла газогидрата в статическом реакторе на поверхности слабого раствора нелетучего ингибитора. Кинетика роста определяется совместным решением уравнения для скорости роста кристалла и уравнения диффузии молекул ингибитора.

Воспользуемся выражением для радиальной скорости роста гидрата на поверхности контакта водный раствор–газ в общей форме [3]

$$u = u_0 \frac{P - P_0(x_{is}, T)}{P - P_0(0, T)}, \quad (1)$$

где  $P$  — давление в реакторе;  $P_0(x_{is}, T)$  — равновесное давление гидратообразования при температуре  $T$  в реакторе и молярной доле ингибитора  $x_{is}$ . Индекс  $s$  здесь соответствует вычислению функции на поверхности роста кристалла;  $u_0$  — скорость роста в чистой воде при давлении  $P$  и температуре  $T$ .

Распределение примеси вокруг растущего кристалла определяется уравнением диффузии молекул ингибитора и граничными условиями. Будем считать, что молекулы ингибитора полностью отторгаются растущим кристаллом. Соответствующее граничное условие можно сформулировать как условие непроницаемости поверхности роста кристалла для молекул примеси. Второе граничное условие соответствует условию непроницаемости внешней границы  $R_*$  для ингибитора, т.е. симметрии диффузионных потоков через нее. Отклонение системы от равновесия будем предполагать не слишком большим, так что  $x_i \ll 1$  не только в объеме раствора, но и вблизи поверхности растущего кристалла.

Рассмотрим задачу о круговом росте кристалла газогидрата в ограниченной области радиусом  $R_*$ . Уравнение диффузии ингибитора и граничные условия в этом случае имеют вид:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial x_i}{\partial r}, \quad (2)$$

$$D \frac{\partial x_i}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} = -u x_i, u = \dot{R}(t), \frac{\partial x_i}{\partial r} \Big|_{r=R_*} = 0, \quad (3)$$

где  $r$  — модуль радиус-вектора системы полярных координат;  $R(t)$  — радиус кругового кристалла в текущий момент времени;  $t$ ,  $D$  — коэффициент диффузии молекул ингибитора в растворе;  $x_0$  — исходная молярная доля ингибитора.

Накопление ингибитора вблизи поверхности роста приводит к уменьшению пересыщения  $\Delta P = P - P_0(x_{is}, T)$  — движущей силы фазового перехода.

Зависимость равновесного давления гидратообразования от концентрации ингибитора определяется соотношением [4, 5]

$$P_0(x_i, T) = P_* \exp\left(-\frac{T_*}{T + \Delta T(x_i)}\right), \quad (4)$$

где  $P_*$ ,  $T_*$  — эмпирические параметры. Слагаемое  $\Delta T$  определяется действием ингибитора, которое

сводится к смещению равновесных условий образования гидратов в область более высоких давлений (при постоянной температуре) или низких температур (при постоянном давлении). Поправка для температуры вычисляется по формуле [5], преобразованной к виду

$$\Delta T = \frac{A x_i}{M_l (1 - x_i)}, \quad (5)$$

где  $A$  — эмпирический параметр;  $M_l$  — относительная молекулярная масса воды.

Полученная система уравнений использовалась при численном моделировании гидратообразования пропана при температуре 274 К и давлении 350 кПа. Независимый параметр задачи — скорость роста в чистой воде  $u_0$  (порядка  $10^{-4}$  м/с) — выбирали из экспериментальных данных [6]. Для расчетов принимали  $D = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с [7];  $P_* = 1.4262 \cdot 10^{32}$  Па,  $T_* = 16921.84$  К,  $A = 2335$  К [5],  $M_l = 18$ . Счет останавливался, когда радиальная скорость гидратообразования составляла  $u < 10^{-2} u_0 = 10^{-6}$  м/с.

На рис. 1 представлены зависимости от времени следующих величин: радиус кристалла гидрата  $R$  (а), скорость роста  $u$  (б) и концентрация ингибитора  $x_s$  (в) вблизи подвижной границы. Предельное значение радиуса кристалла  $R|_{t \rightarrow \infty} = R_\infty$  достигается, когда  $x|_{r=R_*} = x_*$ :  $\pi R_*^2 x_0 = \pi (R_*^2 - R_\infty^2) x_*$ , откуда  $R_\infty = R_* \sqrt{1 - x_0/x_*}$ . Здесь  $x_*$  — максимальная для данных температуры и давления концентрация ингибитора, при которой возможен рост зерна. Из соотношений (1), (4), (5) следует  $x_* \approx 3.71\%$ . Для кривых 1, 2 и 3  $R_\infty$  соответствует значениям 0.171, 0.232 и 0.279 мкм. На заключительной стадии роста кристалла концентрация ингибитора вблизи его поверхности приближается к предельному значению  $x_*$ , что приводит к резкому замедлению роста. Как показывают расчеты, область, насыщенная ингибитором, остается свободной от гидрата. В пространстве между зернами формируются каналы, по которым вода капиллярно подсасывается к фронту гидратообразования.

### 3. Самосборка

Продвижение фронта массовой кристаллизации будем рассматривать как последовательное случайное заполнение зернами ячеек сетки. Задачу удобно решать методом клеточных автоматов (КА). Автомат может производить конечное число действий, однозначно задаваемых состоянием автомата. Действия автомата вызывают ответную реакцию среды  $S$ , замыкая тем самым петлю обратной связи. В детерминистических автоматах сигнал среды  $S$  точно определяет, в какое состояние  $j$  должен перейти автомат, находящийся в состоянии  $i$ .

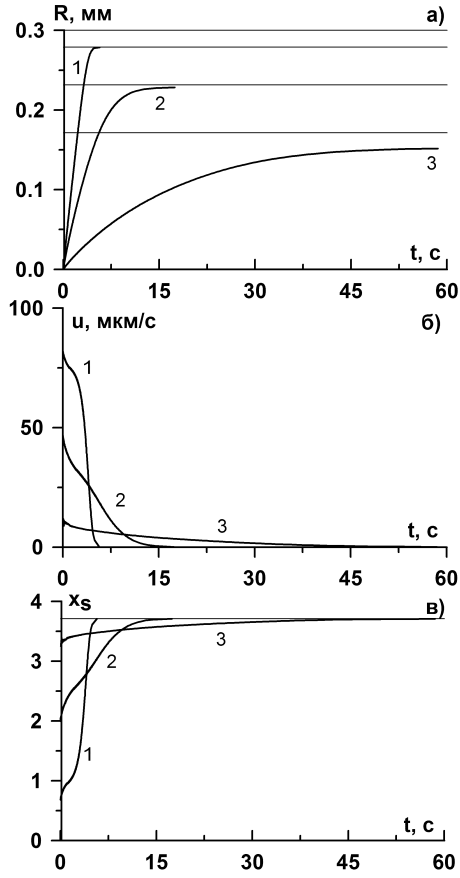


Рис. 1. Изменение радиуса, скорости роста зерна и концентрации ингибитора вблизи кристалла со временем. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют начальным концентрациям  $x_0 = 0.5\%$ ,  $1.5\%$ ,  $2.5\%$

В вероятностных автоматах этот переход задается некоторыми вероятностями  $a_{ij}(S)$  [8]. Найдем скорость  $v$  движения фронта кристаллизации, усредненную по достаточно протяженному участку мениска  $L \gg d$ . Среднее время заполнения  $(n+1)$ -го ряда  $\bar{t}_{n+1}$  складывается из среднего времени ожидания прихода вторичного центра кристаллизации в ячейку  $(n+1)$ -го ряда и среднего времени роста зерна

$$\begin{aligned} \bar{t}_{n+1} &\approx J_f^{-1}(v_n, v_{n-1}, \dots) + \frac{2\bar{R}}{\bar{u}} = \\ &= J_f^{-1}(v_n, v_{n-1}, \dots) + \bar{t}_g, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\bar{u}$  — средняя скорость роста зерна, приведенная к линейному закону роста. Используя соотношение (6), получим выражение для скорости движения фронта кристаллизации на  $(n+1)$ -ом шаге, которое является аналогом дискретного времени

$$v_{n+1} \approx \frac{d}{\bar{t}_{n+1}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{1-m} \frac{\bar{u} \bar{t}_g J_f(v_n, v_{n-1}, \dots)}{J_f(v_n, v_{n-1}, \dots) + 1}}. \quad (7)$$

Соотношение (7) представляет собой последовательное точечное отображение  $v_n$ . Для его дальнейшего анализа необходимо задать конкретный вид функции  $J_f(v_n, \dots)$ . Найдем вид функции  $J_f(v_n, \dots)$  из следующих соображений. Капиллярное продвижение мениска пленки раствора между зернами ГГ имеет характер «прыжков». Это приводит к пульсациям локальной скорости течения пленки в КС, которые с учетом инерционных эффектов взаимодействия течения с зернами имеют решающее значение для разрушения зерен, отрыва частиц и их перемещения. Амплитуда и длительность пульсаций локальной скорости течения определяется скоростью роста отдельных зерен и динамикой движения мениска. Следовательно, интегральная интенсивность пульсаций зависит только от пройденного фронтом кристаллизации расстояния. Однако с ростом скорости продвижения фронта возрастает характерная частота пульсаций, которая является существенной, так как кинетика разрушения зерен ГГ и разрыва кристаллизационных или адгезионных контактов имеет выраженный релаксационный характер. Функцию  $J_f(v_n, \dots)$  в случае статистической независимости процессов отрыва и перемещения отдельных частиц можно записать в виде

$$\begin{aligned} J_f(v_n, \dots) &= \\ &= \int dr \sum_{k=0}^n \sum_{l=k}^n \sum_m m P_m(k, l, r) W(k, l, n, r). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $P_m(k, l, r)$  — вероятность отрыва от зерна  $m$  частиц с размером  $r$  в  $k$ -ом ряду на  $l$ -ом шаге;  $W(k, l, n, r)$  — вероятность в единицу времени поступления частицы с размером  $r$ , образовавшейся в  $k$ -ом ряду на  $l$ -ом шаге, к мениску на  $n$ -ом шаге. Предположим для упрощения задачи, что вероятность

$$P_m(k, l, r) = P(l-k) \delta_{ml} \delta(r-r_0),$$

где  $\delta_{ml}$  и  $\delta_x$  — символ Кронекера и дельта-функция Дирака соответственно. Будем считать, что отрыв частиц от зерна имеет пороговый характер и  $P(l-k) = \theta(l-k-k_0)$ , где  $\theta(x)$  — ступенчатая функция, а значение  $k_0(v_n, \dots)$  (число «импульсов отрыва») определяется из условия равенства накопленного напряжения связи между частицей и зерном предельному напряжению разрыва этой связи  $\sigma_0$ :

$$\bar{\sigma} \sum_{k=0}^{k_0} \exp\left(-\frac{\pi \bar{R}^2}{(1-m)d_c \tau} \sum_{s=0}^k v_{n-s}^{-1}\right) = \sigma_0, \quad (9)$$

где  $\bar{\sigma}(u, r, m)$  — средний прирост напряжения связи при пульсации скорости течения пленки раствора;

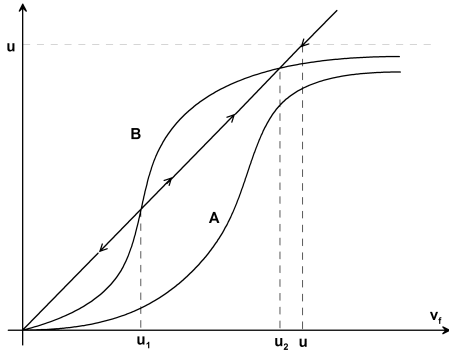


Рис. 2. Графическое решение уравнения (7)

$\tau$  — время релаксации напряжения связи между частицей и зерном;  $d_c$  — длина корреляции пульсаций скорости течения пленки раствора в КС.

Для функции  $J_f(v_n, \dots)$  имеем из соотношения (7)

$$J_f(v_n, \dots) = \sum_{k=0}^{n-k_0(n)} \sum_{l=k+k_0(n)}^n W(k, l, n). \quad (10)$$

Вид функции  $W(k, l, n)$  определим из связанного с рассеянием на зернах условия экспоненциального убывания вероятности переноса частицы  $w(h) = \exp(-h/h_0)/h_0$  на  $h$  рядов при единичном «прыжке» мениска пленки

$$W(k, l, n) \approx \frac{[(n-k)/h_0]^{f(n-l)}}{h_0 [f(n-l)]!} \exp[-(n-k)/h_0], \quad (11)$$

где  $f = (dc/d)$ . В случае  $dc \approx d$  ( $f = 1$ ) для функции  $J_f(v_n, \dots)$  из 10 и 11 имеем

$$J_f(v_n, \dots) \approx h_0^{-1} \sum_{q=0}^{n-k_0} (q!)^{-1} \Gamma(q+1, (q+k_0)/h_0), \quad (12)$$

где  $\Gamma(\alpha, x)$  — неполная гамма-функция. При условии  $n \gg k_0$  функция  $J_f(v_n, \dots)$  практически зависит только от значений  $v_n$ .

Анализ соотношения (7) необходимо проводить на основе теории многомерных точечных отображений [9]. Ограничимся исследованием устойчивости неподвижной точки  $v^*$  отображения (7), соответствующей распространению стационарной «бегущей волны» массовой кристаллизации. Находим из выражения (9) для величины  $k_0(v^*)$

$$k_0(v^*) = \frac{v^* \tau (1-m) / (\sqrt{\pi} \bar{R})}{\ln \left[ \frac{\sigma_0}{\bar{\sigma}} \exp \left( -\frac{\sqrt{\pi} \bar{R}}{v^* \tau (1-m)} \right) \right]}. \quad (13)$$

Графическое решение уравнения (7) с функцией  $J_f(v^*)$  в виде (12) и функцией  $k_0(v^*)$  в виде (13)

представлено на рис. 2. При параметрах задачи, соответствующих кривой для функции  $J_f(v^*)$ , имеется лишь тривиальное решение  $v^* = 0$ . При параметрах задачи, соответствующих кривой, уравнение (7) имеет три решения (рис. 2):  $v_1^* = 0, v_2^* = u_1, v_3^* = u_2$ .

#### 4. Заключение

Из анализа решений уравнения (7) и их устойчивости можно сделать следующие выводы. В случае существования нетривиальных решений уравнения (7) фронт массовой кристаллизации будет распространяться посредством самосборки со средней скоростью  $u_2$ , близкой к средней скорости роста индивидуальных зерен ГГ. Для «запуска» фронта массовой кристаллизации необходимо предварительно инициировать течение пленки раствора по затравке из зерен ГГ. При изменении условий кристаллизации, в частности при увеличении концентрации ингибитора выше критической, когда имеется лишь тривиальное решение уравнения (7)  $v_f = 0$  (кривая), невозможно движение фронта массовой кристаллизации за счет процесса самосборки.

#### Список литературы

- [1] Кутергин О.Б., Мельников В.П., Нестеров А.Н. Влияние поверхностно-активных веществ на механизм и кинетику гидратообразования газов // ДАН, 1992. Т. 323, № 3. С. 549–553.
- [2] Амелькин С.В., Мельников В.П., Нестеров А.Н. Кинетика роста газовых гидратов в разбавленных растворах ингибиторов – неэлектролитов // Колл. жури. 2000. Т. 62, № 4. С. 450–455.
- [3] Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D. II Chem. Eng. Science. 1987. V. 42. № 11. P. 2647.
- [4] Истомина В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты природных условиях. М: Недра, 1992.
- [5] Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. N.Y.Basel: M.D. Inc., 1990.
- [6] Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985.
- [7] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Г. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. / Под ред. Соколова Б.И. Л.: Химия, 1977.
- [8] Ванг В.К. Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата // УФН. 2005. Т. 165, № 5. С. 481–505.
- [9] Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г. и др. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М: Наука, 1992.