

Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К

Истомин В.А. (ОАО «НОВАТЭК»), Нестеров А.Н. (Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень), Чувиллин Е.М. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Квон В.Г. (ООО «ВНИИГАЗ»), Решетников А.М. (Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень)



Анализ экспериментальных данных по кинетике разложения газовых гидратов позволяет выделить некоторые особенности кинетики и механизмов процесса их разложения при температурах ниже 273 К [1, 2, 3]. Разложение гидратов после сброса давления начинается на их поверхности и проходит в несколько стадий: могут быть выделены быстрая и последующая медленная стадии, в некоторых случаях вплоть до практически полной остановки процесса разложения — эффекта самоконсервации [1].

Наиболее полно экспериментально исследован процесс разложения гидрата метана, для которого определена температурная область (242–271 К) четкого проявления эффекта самоконсервации при атмосферном давлении [4]. Однако условия самоконсервации для гидратов других газов остаются не вполне ясными, а полученные экспериментальные результаты зачастую являются дискуссионными, а

методики экспериментов недостаточно отработанными. Некоторая противоречивость экспериментальных данных различных исследователей связана с различиями в методике получения образцов гидратов и их «замораживания», с условиями проведения начальной стадии консервации, наличием или отсутствием льда в системе до начала разложения, а также различными методиками исследования кинетики разложения.

С целью разработки эффективных технологий транспортировки и хранения газа в газогидратном состоянии необходимо создание научных основ управления процессами образования и разложения газогидратов. При этом важным является понимание механизмов разложения газогидратов, что позволяет разрабатывать технологии консервации газогидратов, предлагать новые методики исследования фазовых равновесий и др. В качестве первого шага целесообразно проанализировать термодинамические условия появления метастабильных водных фаз при разложении гидратов и сопоставить их с имеющимися экспериментальными данными. Такой подход позволяет конкретизировать направления дальнейших исследований кинетики разложения гидратов (включая и эффект самоконсервации) с учетом возможных практических приложений.

Термодинамический анализ поверхностного разложения газогидратов

Прежде всего рассмотрим данный вопрос применительно к процессу разложения гидрата метана.

На рис. 1 представлены результаты расчетов трехфазных равновесий [1] при температурах ниже 273 К: «метан — гексагональный лед — гидрат» (V_hH) — линия 1, а также равновесий с метастабильными водными фазами «метан — кубический лед — гидрат» (V_lH) — линия 2 и «метан — переохлажденная вода — гидрат» (V_{LH}) — линия 3. Отметим, что вблизи 273 К линия 2 является гипотетической, тогда как линии 1 и 3 реализуются в экспериментах.

Линия V_hH и область выше нее отвечает термобарическим условиям, при которых стабильной фазой является гидрат метана (при избытке газа область выше линии 1 отвечает двухфазному равновесию «газ с парами воды — газовый гидрат»). Ниже линии 1 располагается область стабильности гексагонального льда, находящегося под давлением рассматриваемого газа-гидрато-

образователя (метана). Как показывают экспериментальные данные, в области термобарических параметров, где стабильной фазой является гексагональный лед, при разложении гидратов возможно также появление промежуточных метастабильных фаз воды — кубического льда или переохлажденной воды. Из термодинамических соображений появление в системе кубического льда принципиально возможно при переводе системы ниже линии 2¹, а появление переохлажденной воды — при переводе системы в состояние ниже линии 3.

Таким образом, возникает практически важный вопрос: как именно будет происходить разложение гидратов метана и какова стадийность этого процесса при переводе системы из области стабильности гидратов в область термодинамических параметров, ниже линии 1. Имеются следующие теоретические возможности начальной стадии процесса разложения при сбросе давления в системе:

а) испарение (сублимация) гидрата, т.е. его разложение на газ и пары воды;

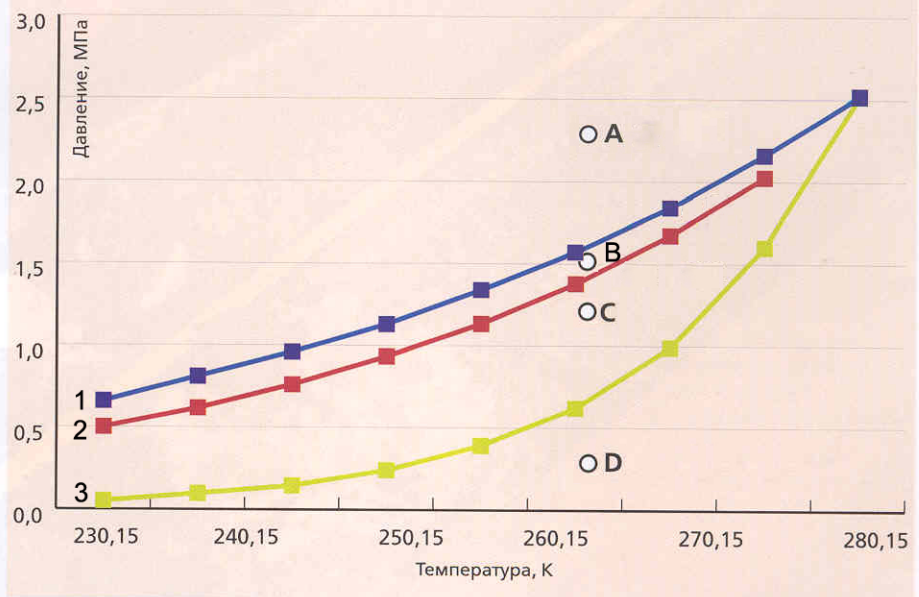
б) разложение гидрата на газ и конденсированную водную фазу (на лед или переохлажденную воду).

При этом не исключается возможность индукционного периода перед началом разложения. Какой именно процесс будет реализовываться, зависит от газа-гидратообразователя, наличия в гидратной фазе примеси льда, от того, как быстро меняются термобарические параметры системы и ряда других факторов.

Проанализируем детальнее процесс разложения гидрата метана для конкретной температуры, равной 263,15 К (на рис. 1 выделены четыре характерные точки А, В, С, D). Точка А соответствует начальному состоянию системы (здесь реализуется двухфазное равновесие «метан — гидрат» при температуре 263,15 К).

Если сбросить давление газа и перейти из точки А в точку В, то разложение гидрата должно происходить на стабильную фазу гексагонального льда. Если же сбросить давление до точки С, то с термодинамической точки зрения возможно разложение и на метастабильные фазы льда. При этом следует подчеркнуть, что сбрасывание давления приводит к недонасыщенности газовой фазы по парам воды, поэтому в качестве конкурирующего процесса будет происходить и процесс сублимации.

Рис. 1. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ «МЕТАН — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273 К



Кроме того, для начала процесса зарождения и роста фазы льда на поверхности гидрата должен существовать некоторый индукционный период². Индукционный период может оказаться длительным, если точка В располагается вблизи линии 1 (рис. 1). Таким образом, необходима постановка специальных экспериментов относительно времени индукционного периода для зарождения фазы льда на поверхности гидрата в рассматриваемой области термобарических параметров (сейчас такие эксперименты проводятся в Институте криосферы Земли СО РАН).

Если же достаточно быстро сбросить давление метана до 0,1 МПа (переход в точку — точка D

ПО КИНЕТИЧЕСКИМ СООБРАЖЕНИЯМ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РАЗЛОЖЕНИЯ В ТОЧКЕ D В КАЧЕСТВЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫМ ПРЕДСТАВЛЯЕТСЯ ПОЯВЛЕНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ВОДНОЙ ФАЗЫ — ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ, А НЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

на рис. 1), то по термодинамическим соображениям возможно начальное разложение гидрата на газ и любую из трех рассматриваемых водных конденсированных фаз (фазы льда и переохлажденной воды). По кинетическим соображениям на начальной стадии разложения в точке D в качестве промежуточной фазы наиболее вероятным представляется появление неупорядоченной водной фазы — переохлажденной воды, а не кристаллических фаз. Это связано с тем, что для появления льда при разложении гидрата требуется процесс перестройки одной кристаллической решетки — гидратной в другую кристаллическую решетку — фазу льда, тогда как для появления переохлажденной воды, когда это термодинамически допустимо, нужно только разрушение решетки гидрата³. Следует еще отме-



¹ По имеющимся экспериментальным данным, кубический лед существует только при низких температурах, но теоретически не исключена возможность существования поверхностной фазы кубического льда и вблизи 273 К.

² Теоретически процесс сублимации способствует увеличению индукционного периода (из-за обновления поверхности гидрата).



ПРИ НАЛИЧИИ ПРИМЕСИ ЛЬДА В ГИДРАТЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА В НАЧАЛЬНЫЙ МОМЕНТ ТАКЖЕ ВОЗМОЖНО ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ПОЯВЛЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ

тить, что в ходе дальнейшего разложения гидрата на газ и переохлажденную воду точка D будет смещаться влево (из-за эндотермичности процесса разложения), а переохлажденная вода через некоторое время может начать кристаллизоваться в гексагональный лед. Опытные данные свидетельствуют о реализации в эксперименте подобной картины разложения гидрата при переводе системы в точку D (см. детальное обсуждение в следующем разделе).

Если газовая фаза после сброса давления оказывается сильно недонасыщенной по влаге (здесь речь идет скорее не о разложении гидрата метана, а о разложении гидратов с низкими давлениями диссоциации — пропана, изобутана и сероводорода), то возможно некоторое время сочетание сублимации и плавления: гидрат с поверхности разлагается на газ и пленку воды, которая одновременно испаряется.

Как долго переохлажденная вода

будет сосуществовать с разлагающимся гидратом, зависит от начальной температуры гидратной частицы, от скорости ее разложения (при разложении поверхность частицы охлаждается) и от наличия в исходной гидратной частице примеси льда (примесь льда может присутствовать в гидрате из-за неполноты протекания реакции превращения воды или льда в гидрат). Естественно предполагать, что чем ниже температура, тем меньше время жизни переохлажденной воды. При полном отсутствии примеси льда в гидрате и при температурах, достаточно близких к 273 К, возможна ситуация, когда гидратная частица успеет

полностью разложиться на газ и переохлажденную воду. Возможна и ситуация, когда переохлажденная вода кристаллизуется на поверхности гидратной частицы прежде, чем гидрат успеет разложиться. Образовавшееся ледяное покрытие в этом случае реализует эффект консервации гидрата.

Остановимся на механизме консервации гидрата подробнее.

Известно [5], что вода смачивает поверхность гидратных частиц, также как она смачивает и лед. Поэтому следует ожидать, что переохлажденная вода, образующаяся на начальной стадии разложения гидратных частиц, покроет поверхность гидратной частицы сплошной пленкой³. При кристаллизации такой пленки на поверхности гидратной частицы образуется сплошная корка льда, плохо проницаемая

ТАБЛ. 1. ТЕРМОБАРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРАТОВ МЕТАНА (МЕТОДОМ «СБРОСА ДАВЛЕНИЯ»)

Давление, МПа	Диапазон температур, К
0,1	-240-272,95
0,5	-256-272,95
1,0	-263-272,95
1,5	-266-272,95
2,0	-270-272,95
2,5	не существует

³ Здесь можно проводить аналогию с плавлением твердого тела, которая свидетельствует о том, что какого-либо индукционного периода для процесса разложения гидрата на газ и переохлажденную воду ожидать не следует.

⁴ Следует отметить, что в самый начальный момент разложения возможно появление отдельных микрокапелек воды на поверхности гидрата, которые затем «сливаются» в сплошной слой. Этот вопрос требует дополнительного экспериментального исследования (подобная картина наблюдалась при плавлении льда).

для газа, что и обеспечивает консервацию гидрата.

При наличии примеси льда в гидрате поверхностное разложение гидрата в начальный момент также возможно через стадию появления переохлажденной воды, которая при этом начнет одновременно кристаллизоваться в лед, т. к. частицы льда выступают в роли центров кристаллизации. Здесь стоит отметить, что в первоначальных экспериментах по эффекту самоконсервации объемных гидратов метана (см. обзор [1]) в системе всегда присутствовало некоторое количество льда, что, по-видимому, и способствовало обнаружению эффекта самоконсервации.

Изложенные термодинамические соображения позволяют выделить температурные диапазоны самоконсервации гидрата метана при сбросе давления до различных величин. В табл. 1 приведены рассчитанные температурные диапазоны существования переохлажденной воды при разложении гидратов метана при различных давлениях метана.

Начальная температура каждого из приведенных в табл. 1 диапазонов определяет положение точки на кривой 3 (рис. 1) при данном давлении. Конечная (предельная) температура диапазона соответствует квадрупольной точке (272,95 К), поскольку система в начальный момент находилась под давлением газа-гидратообразователя.

Выше мы отмечали, что условием самоконсервации гидратов при их разложении является образование на поверхности гидратов сплошной корки льда, чему, по нашему мнению, должно способствовать вначале появление пленки метастабильной воды. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что самый широкий температурный диапазон существования переохлажденной воды при разложении гидратов метана отвечает диапазону давлений разложения $0,1 \pm 0,5$ МПа. Разница между равновесной температурой кристаллизации воды и температурой переохлажденной воды определяет движущую силу кристаллизации переохлажденной воды и реализации процесса самоконсервации гидратов. Если сбрасываемое давление выше 0,5 МПа, то диапазон существования переохлажденной воды начинает значительно сужаться (а значит уменьшается и движущая сила кристаллизации переохлажденной воды), что может приводить к увели-

РИС. 2. ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА ПРИ ПЕРЕВОДЕ СИСТЕМЫ ИЗ ОБЛАСТИ СТАБИЛЬНОСТИ 1 В ОБЛАСТИ 2 И 3



чению роли стохастической составляющей процесса самоконсервации гидрата метана.

Таким образом, резюмируя вышеприведенные рассуждения, рис. 1 можно трансформировать в рис. 2.

Рассмотрим теперь случай, когда сброс давления метана вплоть до 0,1 МПа происходит при температурах ниже ~ 240 К. В этом случае при сбросе давления получить переохлажденную воду как метастабильную фазу на поверхности разлагающегося гидрата невозможно (согласно рис. 1 при таких температурах давление метана для появления

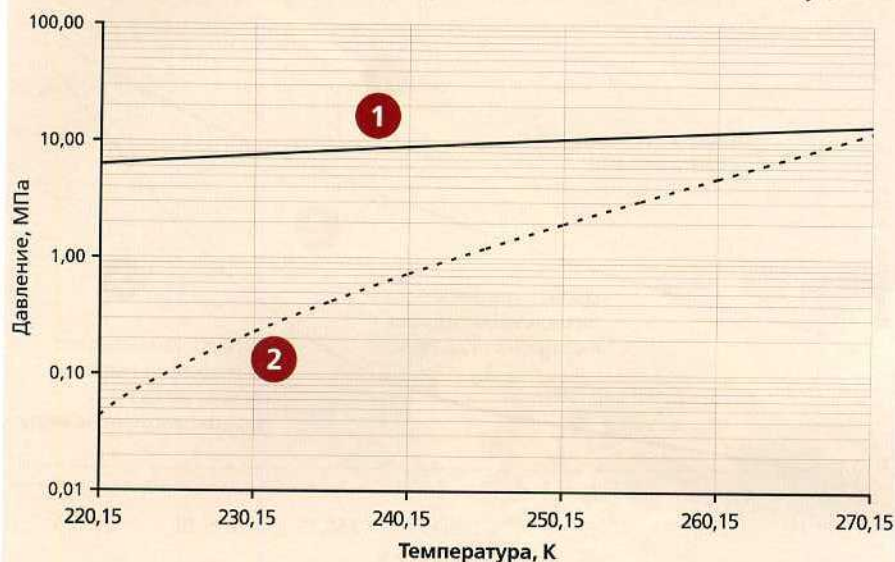
переохлажденной воды должно быть ниже атмосферного). Кроме того, при температурах ниже ~ 240 К метастабильная вода практически не существует и сама по себе [6], т.е. в объеме переохлажденной воды зародыши гексагонального льда при такой температуре появляются практически без какого-либо индукционного периода. Таким образом, из общих термодинамических соображений следует, что при сбросе давления метана до атмосферного в окрестности температуры ~ 240 К должна происходить смена механизма поверхностного разложения гидрата метана. Двухстадийный механизм разложения гидратов с образованием промежуточной метастабильной воды на первой стадии и ее кристаллизации на второй переходит при температурах ниже 240 К в одностадийный механизм, протекающий по схеме: гидрат метана \rightarrow лед + метан.

Если разложение гидрата происходит сразу на лед и газ, то равномерного покрытия поверхности гидрата льдом ожидать не следует: скорее образуется «шуба» из отдельных кристаллитов льда. Разумеется, стадии резкого замедления разложения (практически вплоть до остановки разложения) при таком механизме разложения на газ и лед не происходит, т.е. в данном случае эффект самоконсервации в четком виде не реализуется. Отметим, что вышеуказанные соображения о влиянии механизма разложения гидратов на свойства ледяного покрытия, образующегося на поверхности разлагающихся гидратных



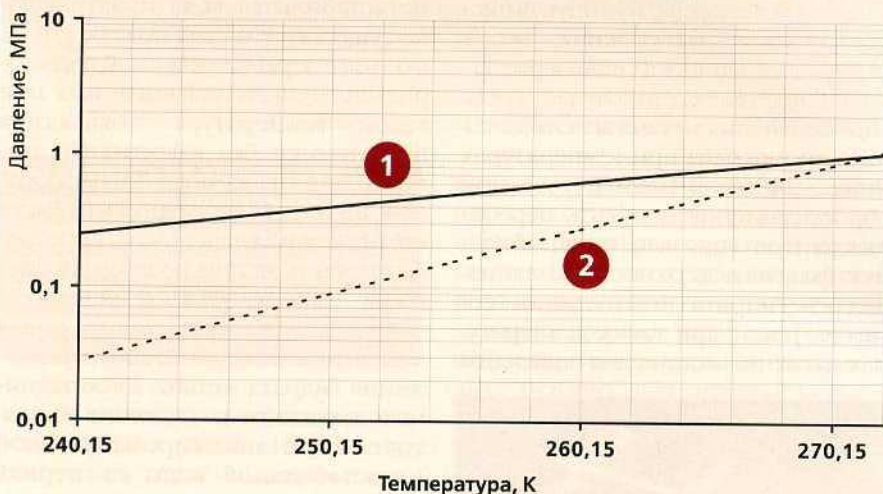
ЕСЛИ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРАТА ПРОИСХОДИТ СРАЗУ НА ЛЕД И ГАЗ, ТО РАВНОМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТА ЛЬДОМ ОЖИДАТЬ НЕ СЛЕДУЕТ: СКОРЕЕ ОБРАЗУЕТСЯ «ШУБА» ИЗ ОТДЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ ЛЬДА

Рис. 3. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ «АЗОТ — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 271,85 К



1 — «азот — гексагональный лед — гидрат»; 2 — «азот — переохлажденная вода — гидрат»

Рис. 4. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ «ДИОКСИД УГЛЕРОДА — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ КС-I» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273,0 К



1 — «CO₂ — гексагональный лед — гидрат»; 2 — «CO₂ — переохлажденная вода — гидрат»

частиц, согласуются с имеющимися экспериментальными данными. При температурах выше 240 К и давлении 0,1 МПа на поверхности разлагающихся гидратных частиц наблюдали образование сплошного ледяного покрытия, тогда как ниже 240 К ледяное покрытие состояло из отдельных маленьких кристалликов [7, 8, 9].

Аналогичное вышеприведенному термодинамическое рассмотрение процесса «сбрасывания давления» для гидратов других газов приводит к другим температурным диапазонам возможного проявления эффекта самоконсервации. Для иллюстрации этого положения нами проведены расчеты трехфазных равновесий для гидратов азота, ди-

оксида углерода, этана, пропана и изобутана.

На рис. 3 приведен расчет для гидрата азота структуры КС-II.

Анализ данных рис. 3 свидетельствует о том, что при сбросе давления до атмосферного появление переохлажденной воды на поверхности разлагающегося гидрата азота термодинамически возможно на

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРОЦЕССА «СБРАСЫВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ» ДЛЯ ГИДРАТОВ ДРУГИХ ГАЗОВ ПРИВОДИТ К ДРУГИМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ДИАПАЗОНАМ ВОЗМОЖНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА САМОКОНСЕРВАЦИИ

всем температурном промежутке ее существования (т.е. 235–273 К, [6]).

Таким образом, для гидратов газов (и их смесей) с высокими давлениями диссоциации механизм самоконсервации при 0,1 МПа, аналогичный механизму самоконсервации метана, с термодинамической точки зрения представляется вполне возможным.

Перейдем к рассмотрению особенностей разложения гидратов газов с более низкими, чем азот и метан давлениями диссоциации.

На рис. 4 приведены расчеты для гидрата диоксида углерода структуры КС-I.

Из анализа данных рис. 4 следует, что температурная область существования переохлажденной воды на поверхности гидрата диоксида углерода при сбросе давления до атмосферного лежит в интервале 251–271 К (что несколько меньше, чем для гидрата метана). Эта температурная область соответствует проявлению эффекта самоконсервации гидрата диоксида углерода.

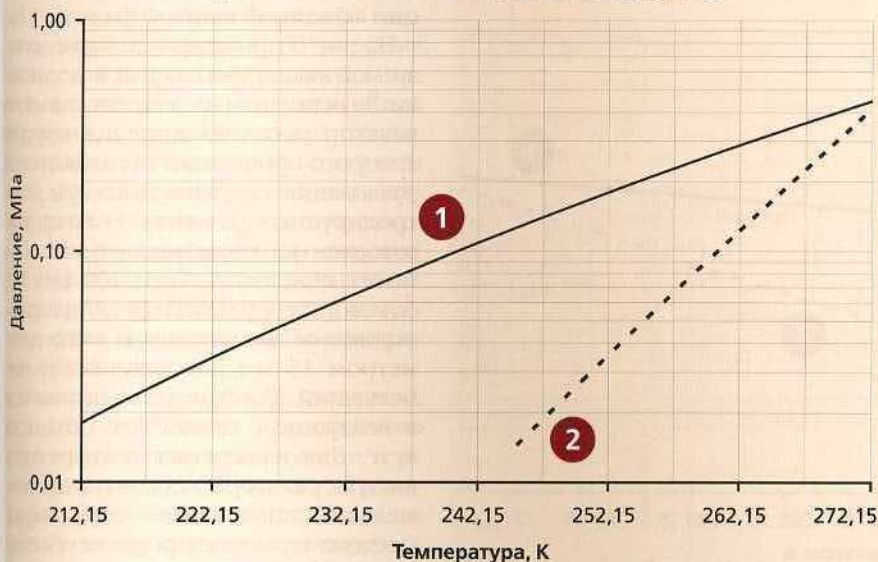
Представляет интерес сопоставление этих расчетных данных с экспериментально исследованным в работе [10] процессом разложения гидрата диоксида углерода. Разложение гидрата диоксида углерода в этой работе было проведено двумя способами: медленным нагревом гидрата при фиксированном (атмосферном) давлении и поэтапным снижением давления при фиксированной температуре. В обоих случаях наблюдалась примерно одинаковая картина динамики разложения. Первое газовыделение отмечено в промежутке 240–250 К. На температурном участке до 270 К из гидрата выделялось ~20% газа, содержащегося в гидрате. Остальные 80% газа выделились при температуре выше 270 К. Для нас представляют интерес следующие результаты этой работы:

- в экспериментах по разложению гидрата при фиксированном давлении по меньшей мере 80% CO₂ остается в гидрате в течение нескольких часов при температуре, превышающей как минимум на 50 К равновесную;

- скорость диссоциации гидрата CO₂ при нагреве до 268 К практически не изменяется;

- гидрат CO₂ может существовать в метастабильном состоянии при атмосферном давлении практически до температуры 271 К, при которой он полностью разлагается.

Рис. 5. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ «ЭТАН — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ КС-I» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273,12 К



1 — «этан — гексагональный лед — гидрат»; 2 — «этан — переохлажденная вода — гидрат»

Видно, что однозначного соответствия с расчетным анализом не наблюдается. Возможная причина — условия термодинамического анализа не совпадают с условиями реального эксперимента (в частности, в системе мог находиться остаточный лед, кроме того, исследовалось разложение сканированием по температуре). Таким образом, для гидрата CO₂ требуются дополнительные экспериментальные исследования.

На рис. 5 приведены данные расчета кривых трехфазных равновесий для гидрата этана структуры КС-I. Из данных рис. 5 видно, что температурный диапазон появления переохлажденной воды на поверхности разлагающегося гидрата этана довольно узок и лежит в пределах от ~260 К до 273 К. При этом при сбросе давления до атмосферного из-за небольшой величины движущей силы процесса разложения (по сравнению с гидратом метана) вполне возможно стохастическое проявление эффекта самоконсервации (т.е. одни гидратные частицы полностью разлагаются на газ и переохлажденную воду, а другие консервируются коркой льда).

Результаты расчетов для гидрата пропана структуры КС-II приведены на рис. 6, а для гидрата изобутана — на рис. 7.

Из рис. 6 следует, что область существования переохлажденной воды на поверхности гидрата пропана очень узкая и находится в диапазоне 270,5-273,15 К. В то же время при сбросе давления до атмосферного на поверхности гидрата изо-

бутана переохлажденная вода вообще не может образовываться (рис. 7). Фазу переохлажденной воды можно получить лишь в условиях сброса давления ниже атмосферного. Иными словами, эффекта самоконсервации в традиционном его понимании для гидрата изобутана снижением давления до атмосферного достичь невозможно.

Температурные условия «жизни» переохлажденной воды на поверхности гидратов различных газов при давлении 0,1 МПа приведены в табл. 2.

Подчеркнем, что из данных табл. 2 не следует, что гидраты пропана и изобутана вообще нельзя «законсервировать». Для их консервации (т.е.

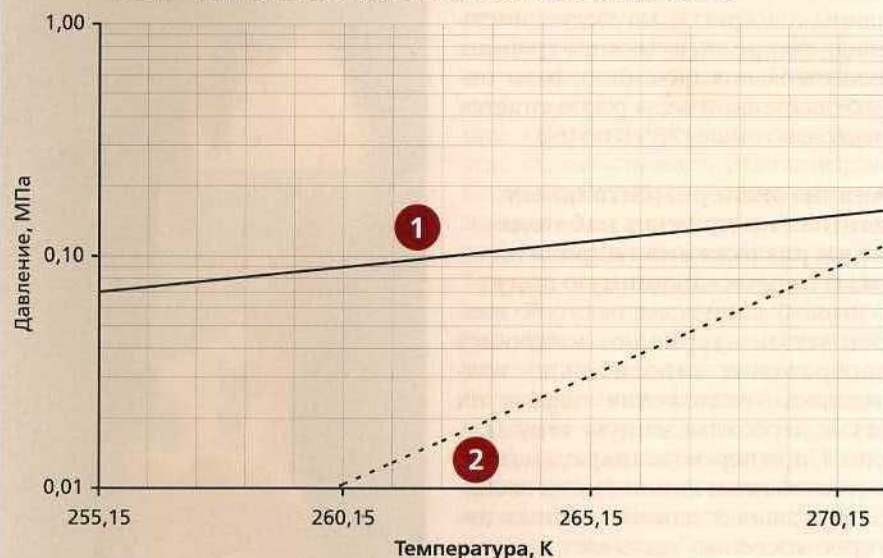


ТАБЛ. 2. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИАПАЗОНЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТА ПРИ СБРОСЕ ДАВЛЕНИЯ ДО АТМОСФЕРНОГО

Газ-гидратообразователь	Область температур, К
Метан	~240-272,95*
Азот	~223-271,85*
Этан	~258-273,12*
Диоксид углерода	~251-273,0*
Пропан	~270,5-273,15*
Изобутан	не существует

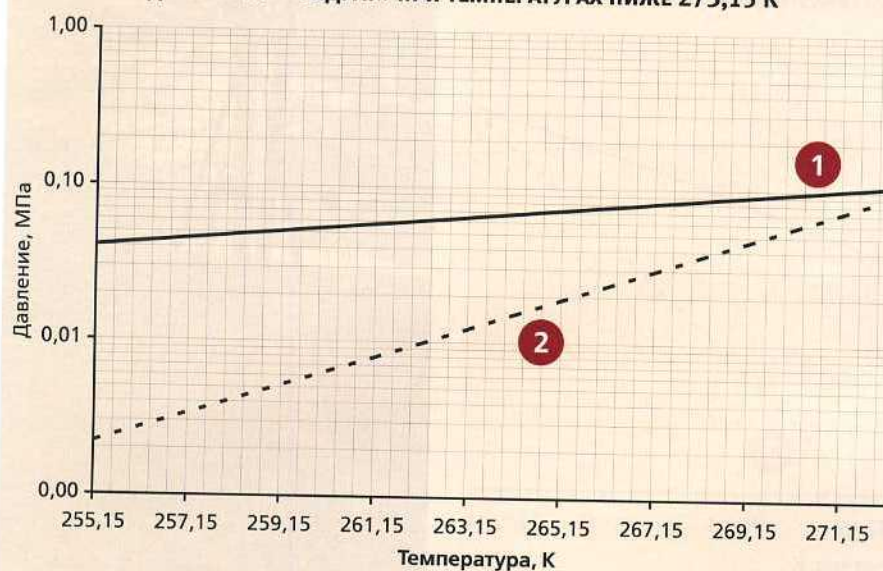
* — квадратурная точка

Рис. 6. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ «ПРОПАН — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ КС-II» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273,15 К



1 — «пропан — гексагональный лед — гидрат»; 2 — «пропан — переохлажденная вода — гидрат»

Рис. 7. РАСЧЕТНЫЕ УСЛОВИЯ ТРЕХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ «ИЗОБУТАН — ВОДНАЯ ФАЗА — ГИДРАТ» ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 273,15 К



1 — «изобутан — гексагональный лед — гидрат»;
2 — «изобутан — переохлажденная вода — гидрат»

БЫЛА РАЗРАБОТАНА СПЕЦИАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ВИЗУАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ. ОДНОВРЕМЕННО С ВИЗУАЛЬНЫМИ НАБЛЮДЕНИЯМИ ПРОВОДИЛИСЬ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

резкого замедления скорости разложения за счет покрытия поверхности плотной пленкой льда) недостаточно просто сбросить давление, нужно использовать другие технологические приемы для их консервации. Кроме того, нужно отметить, что в табл. 2 для азота указана нижняя температурная граница, равная 223 К (в соответствии с расчетными данными на рис.3), но следует иметь в виду, что реально нижняя граница существования объемной фазы переохлажденной воды располагается несколько выше (235 К по [6]).

Анализ экспериментальных данных по прямым наблюдениям разложения гидрата на газ и переохлажденную воду

Выше были изложены сугубо теоретические (термодинамические) соображения относительно возможности разложения гидрата на газ и переохлажденную воду (см. рис. 1, при переводе гидрата метана в область ниже линии 3). Ряд экспериментальных данных разных авторов косвенно указывает, что такая возможность действительно реализуется. Для получения прямых

экспериментальных доказательств образования метастабильной (переохлажденной) воды при разложении гидратов газов при температурах ниже 273 К нами была разработана специальная методика визуального наблюдения разложения гидратов, полученных в каплях воды. Одновременно с визуальными наблюдениями проводились измерения давления разложения гидратов при заданной температуре. Хорошо известно, что при кристаллизации в малых объемах метастабильные состояния фиксируются



чаще и достигаются большие переохлаждения, чем при кристаллизации объемной жидкой фазы [6, 11].

На рис. 8 приведена схема используемой экспериментальной установки. Ее основным элементом является реактор высокого давления, внутри которого происходит образование и разложение гидратов газов при контролируемых условиях. Реактор изготовлен из нержавеющей стали и имеет полезный объем 100 см³. На боковой поверхности реактора расположены два кварцевых окна диаметром 15 мм для визуальных наблюдений. Реактор устанавливается в воздушном термостате объемом 8 м³. Для измерения температуры внутри реактора используются две медьконстантановые термопары. Система термостагирования обеспечивает поддержку температуры внутри реактора с точностью ±0,1 К. Давление в реакторе измеряется датчиком давления Wika с точностью ±0,025 МПа или образцовым манометром ($\Delta P = \pm 0,004$ МПа). Наблюдения за процессами, происходящими в реакторе при образовании/разложении гидратов, осуществляется при помощи катетометра В-630, у которого окуляр зрительной трубы состыкован с цифровой фотокамерой Nikon Coolpix 995. Изображение, получаемое фотокамерой, выводится на экран монитора и параллельно записывается на магнитный носитель в формате VHS. Для оцифровывания записанного изображения используется внешнее устройство видеомонтажа Pinnacle Systems Studio MovieBox Plus 710-USB v.10. Компьютерная обработка оцифрованного изображения осуществляется при помощи программного обеспечения Pinnacle Studio Plus v.10 и позволяет реконструировать процессы образования и разложения гидратов.

Для получения гидратов использовались дистиллированная вода и чистый метан (99,9 мол. %) или пропан (состав: мол. %: C₂H₆ — 1,23, C₃H₈ — 94,27, C₄H₁₀ — 4,13, C₅гидрокарбон — 0,02, CO₂ — 0,35). Методика приготовления образцов гидратов состояла в следующем. Дистиллированную воду в количестве 1,5-2,5 г распыляли в виде мелких капель размером 0,15-2,5 мм и толщиной около 0,3 мм на предварительно охлажденную до 253 К поверхность прозрачной пластины из оргстекла или непосредственно на внутреннюю поверхность смотровых окон реактора. Образование гидратов характеризуется большим индукционным периодом, т.е. вре-

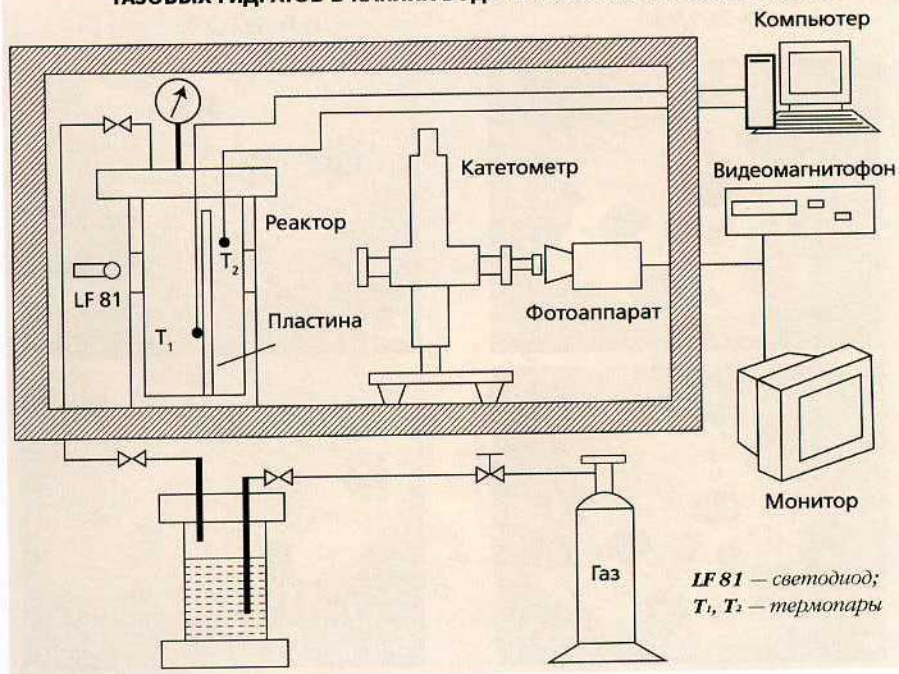
менем с момента создания необходимых условий для образования гидратов и до появления первых частиц гидратной фазы. В то же время если для гидратообразования использовать лед, то индукционный период значительно сокращается. По этой причине гидраты получали из льда, образующегося при замерзании капель воды. Пластины с замороженными каплями воды помещали в реактор между смотровыми окнами (рис. 8). Затем реактор вакуумировали и заполняли газом-гидратообразователем.

Все работы по сборке реактора, его вакуумированию и заполнению газом проводили в воздушном термостате при 253-258 К. Чтобы ускорить образование гидратов и их рост, реактор с газом и замороженными каплями медленно нагревали выше температуры плавления льда. Известно, что медленное плавление льда способствует реакции образования гидратов [12, 13]. Различные фазы (гидрат, лед, жидкая вода), образующиеся в реакторе, различались на мониторе визуально по степени шероховатости и цвету своей поверхности. Истории получения образцов и P, T -условия в реакторе также принимались во внимание в дополнение к визуальным наблюдениям для идентификации различных фаз, наблюдаемых при образовании/разложении гидратов. Например, на рис. 9а, отвечающим условиям в реакторе $T=258$ К, $P=0$ (перед заполнением реактора газом-гидратообразователем), присутствует только фаза льда. На рис. 9б (гидратообразователь — пропан, $P=0,21$ МПа, $T=270$ К), можно наблюдать лед, гидрат пропана, растущий на поверхности льда, а также границу раздела лед-гидрат, соответствующую фронту радиального распространения гидратов вдоль поверхности льда.

Межфазная поверхность «вода — газ» является наиболее вероятным местом образования гидратов. По аналогии с образованием гидратной корки на поверхности «жидкая вода — газ» [14] можно предположить, что в начальный момент роста гидратной корки на поверхности льда ее толщина небольшая, порядка нескольких микрон, а фронтальная скорость роста по поверхности льда существенно (на порядки) выше нормальной скорости (в направлении в объем частички льда).

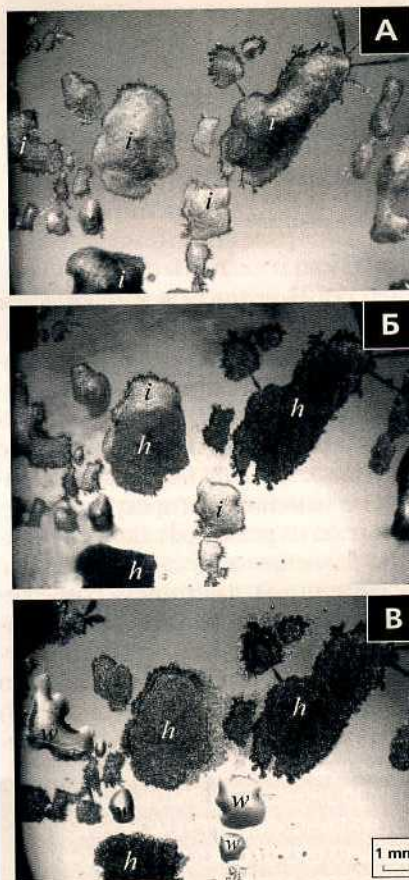
По результатам визуального наблюдения роста гидратов пропана

Рис. 8. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В КАПЛЯХ ВОДЫ И ИЗУЧЕНИЯ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ



LF 81 — светодиод;
T₁, T₂ — термометры

Рис. 9. РОСТ ГИДРАТОВ ПРОПАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА И ПОЯВЛЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ЛЬДА



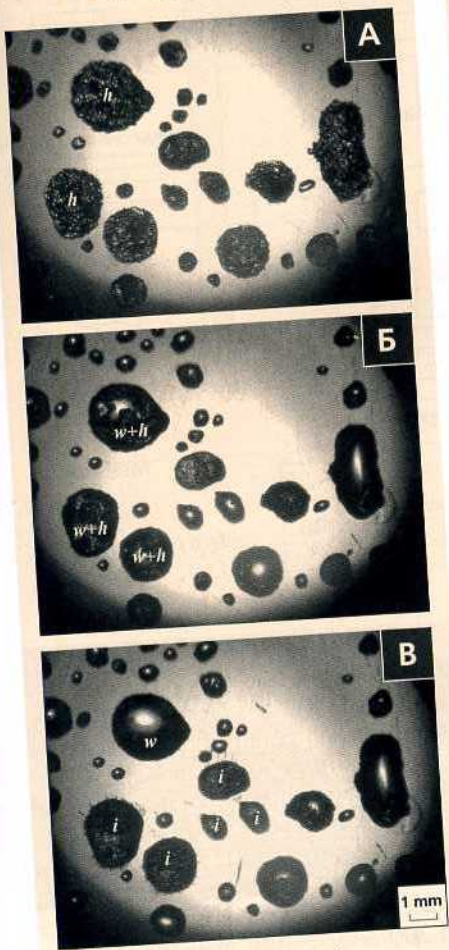
А — 0 мин (непосредственно перед заправкой реактора пропаном), $P=0$, $T=258$ К;
Б — через 180 минут, $P=0,21$ МПа, $T=270$ К;
В — через 214 мин, $P=0,21$ МПа, $T=273,2$ К
i — лед, h — гидрат, w — вода

на поверхности замороженных капель воды была оценена скорость радиального распространения гидратной корки вдоль поверхности льда. Ее величина составила около 1 мкм/с для переохлаждения $\Delta T=4$ К. Для сравнения: радиальная скорость роста корки гидратов метана вдоль поверхности «вода — газ» составляет 40-200 мкм/с при том же переохлаждении [14]. Не останавливаясь далее на особенностях роста гидратов на поверхности льда, отметим, что они детально обсуждаются в [15].

Иногда в экспериментах гидраты образовывались не на всех замороженных каплях воды. В этом случае при нагреве реактора до температуры выше 273 К наблюдалось появление капель воды (рис. 9в).

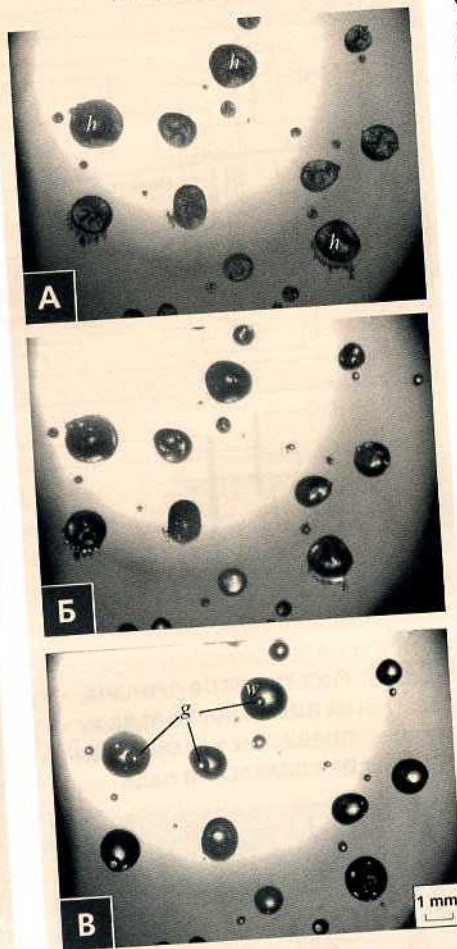
Вода могла присутствовать также и под коркой гидратов. Повышенное давление в реакторе, отвечающее области стабильности гидратов, способствовало дополнительному гидратообразованию из талой воды, о чем свидетельствовало разрастание гидратных частиц, рис. 9в. Так как мы использовали небольшое количество воды в реакторе, падение давления при гидратообразовании было небольшим, что не позволяло по изменению давления надежно определить количество воды, перешедшей в гидрат. Поэтому процедура замораживания/оттаивание (охлаждение реактора до 253 К и последующий медленный нагрев до 274 К) повторялась 4-5 раз для того чтобы обеспечить мак-

Рис. 10. Разложение гидратов пропана при $P_0=0,055$ МПа и $T=267,9$ К



А — 0 мин (начало разложения),
Б — через 62 мин,
В — через 89 мин.

Рис. 11. Разложение гидратов метана при $P_0=1,61$ МПа и $T=268,2$ К



А — 0 мин (начало разложения),
Б — через 2 мин, В — через 6 мин,
g — пузырьки газа

симальное превращение воды в гидрат. Время наработки образцов гидратов составляло ~70 часов.

После завершения синтеза гидратов для наблюдения их разложения в воздушном термостате устанавливалась заданная температура, при которой реактор выдерживался 2 часа. Затем медленно понижали давление в реакторе. О разложении гидратов судили по визуально фиксируемому разрушению шероховатой поверхности гидратов, появлению гладких островков жидкой фазы на поверхности гидратных частиц и выделению пузырьков газа из жидкости. Давление, при котором визуально фиксировались первые изменения, происходящие с гидратными частицами, принимали за давление разложения гидратов P_d при заданной температуре.

На рис. 10 показана последовательная серия визуально наблюдаемых изменений при разложении гидратов про-

пана, образованных в каплях воды. Нулевой момент времени (рис. 10а) непосредственно предшествует появлению первых признаков изменения наблюдаемого изображения. К этому моменту давление в реакторе понизилось до 0,05 МПа и в дальнейшем не изменялось (прекратили откачку газа из реактора). Данная величина давления хорошо совпадает с рассчитанным давлением разложения гидратов пропана на газ и метастабильную воду. На рис. 10а присутствует только гидратная фаза. Через час наблюдений видны (рис. 10б) капли воды, образовавшиеся на мес-

О РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРАТОВ СУДИЛИ ПО ВИЗУАЛЬНО ФИКСИРУЕМОМУ РАЗРУШЕНИЮ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТОВ, ПОЯВЛЕНИЮ ГЛАДКИХ ОСТРОВКОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИДРАТНЫХ ЧАСТИЦ И ВЫДЕЛЕНИЮ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА ИЗ ЖИДКОСТИ

те гидратов (в основном это капли размером 0,2-0,3 мм), а также крупные капли (1-2 мм), в которых присутствуют как жидкая фаза, так и гидраты. Интересно, что наличие гидратов в каплях воды не вызывало их гетерогенную кристаллизацию. Только на 67 минуте после начала диссоциации гидратов отдельные наиболее крупные капли (но не все) перешли в лед. Основная же масса мелких капелек воды и даже некоторые крупные капли не закристаллизовались даже спустя 1,5 ч после начала диссоциации, рис. 10в.

Аналогичная картина наблюдалась и для разложения гидратов метана, рис. 11.

Образование переохлажденной воды визуально фиксировалось нами при разложении гидратов метана в интервале температур 253-273 К, а гидратов пропана — в интервале 263-273 К. При более низких температурах исследуемые образцы гидратов визуально не изменялись при сбросе давления. При этом возможности используемой методики не позволяли нам судить о фазовом составе образцов и происходящих с ними изменениях при сбросе давления.

Обработка по методу наименьших квадратов экспериментально измеренных давлений разложения гидратных частиц P_d дает следующие регрессионные уравнения:

для гидратов метана
 $\ln P_d \text{ (МПа)} = 24,763 - 6509,1/T,$
 $r^2 = 0,9988 \quad 253 < T < 273 \text{ К} \quad (1)$

для гидратов пропана
 $\ln P_d \text{ (МПа)} = 54,607 - 15402/T,$
 $r^2 = 0,988 \quad 263 < T < 273 \text{ К}, \quad (2)$

где r^2 — коэффициент корреляции.

Сравнение экспериментальных данных для P_d с результатами термодинамических расчетов (кривая 3 на рис. 1 для метана и кривая 2 на рис. 6 для пропана) показывает их хорошее совпадение.

Используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона и экспериментально установленные значения P_d , можно рассчитать энтальпию разложения гидратных частиц на газ и метастабильную воду

$$\Delta H = -zR \frac{d(\ln P_d)}{d(1/T)}, \quad (3)$$

где z сжимаемость газа, а R — универсальная газовая постоянная.

Для пропана в области давлений и температур разложения его гидратов можно принять $z=1$, тогда как коэффициент сжимаемости метана



рассчитывался по уравнению состояния Пенга-Робинсона.

Из (1), (2), (3) находим, что энтальпия разложения гидратов метана на газ и метастабильную воду равна 51,7 кДж/моль. Эта величина согласуется с энтальпией разложения объемных гидратов метана на газ и воду — 54,2 кДж/моль, измеренную калориметрическим методом [16]. Для энтальпии разложения гидратов пропана на газ и метастабильную воду аналогично получаем значение 128,5 кДж/моль. Ранее измеренная калориметрическим методом энтальпия разложения объемных гидратов пропана на воду и газ равна 129,2 кДж/моль [16].

Таким образом, не только полученные убедительные экспериментальные доказательства механизма разложения гидрата на переохлажденную воду и газ при определенных термобарических условиях, но и обнаружен эффект стохастичности при консервации газогидратов. Кроме того, впервые экспериментально исследованы кривые трехфазного равновесия «газ (метан или пропан) — переохлажденная вода — гидрат».

Особенности разложения газовых гидратов в поровом пространстве

Выше были рассмотрены механизмы поверхностного разложения индивидуальных газов. Интересные особенности разложения газогидратов также имеют место в гидратосодержащих грунтовых системах.

Неполное разложение гидратосодержащих грунтов при их замораживании неоднократно отмечалось рядом исследователей при извлечении природных гидратосодержащих кернов. Специальные исследования особенностей проявления самоконсервации гидратов метана и двуокиси углерода в мерзлых породах и влияния различных факторов на стабильность поровых газогидратных образований проведены в последние годы на кафедре геокриологии МГУ им М.В. Ломоносова [17, 18]. В экспериментах использовались грунты нарушенного сложения: кварцевый песок, песчано-глинистые смеси с 7%-ым содержанием частиц каолинитовой или монтмориллонитовой глины, а также пылевато-песчаные грунты, отобранные в областях распростране-

ПРИ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ (ДО СБРОСА ДАВЛЕНИЯ) ОБЪЕМНОЕ ГИДРАТОСОДЕРЖАНИЕ ОБРАЗЦОВ И КОЭФФИЦИЕНТ ГИДРАТНОСТИ РАССЧИТЫВАЛИСЬ ПО УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С УЧЕТОМ КОЭФФИЦИЕНТА СЖИМАЕМОСТИ МЕТАНА И CO_2

ния многолетнемерзлых пород. Гидратонасыщение грунтовых образцов осуществлялось в барокамере под давлением чистого метана (объемное содержание CH_4 — 99,98%) или чистого CO_2 (объемное содержание CO_2 — 99,995%) при температурах $-0,5$ - $2,0^\circ\text{C}$. Далее гидратонасыщенные образцы замораживались при температуре минус 8°C . При этом остаточная поровая влага, не перешедшая в гидрат, вымерзала. Через сутки после заморозки гидратонасыщенного образца давление в барокамере сбрасывалось до атмосферного, и примерно через 30 минут после сброса давления мерзлый гидратосодержащий образец извлекался из барокамеры и подвергался детальным петрофизическим исследованиям в холо-

Рис. 12. Изменение во времени насыщенности порового пространства песка гидратом метана (Sh) и льдом (Si) при $t = -6,5^\circ\text{C}$ после сброса давления до 0,1 МПа

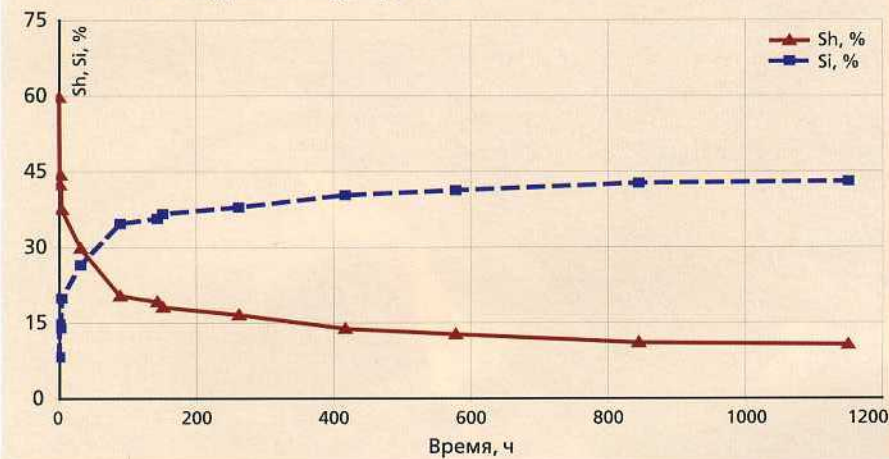
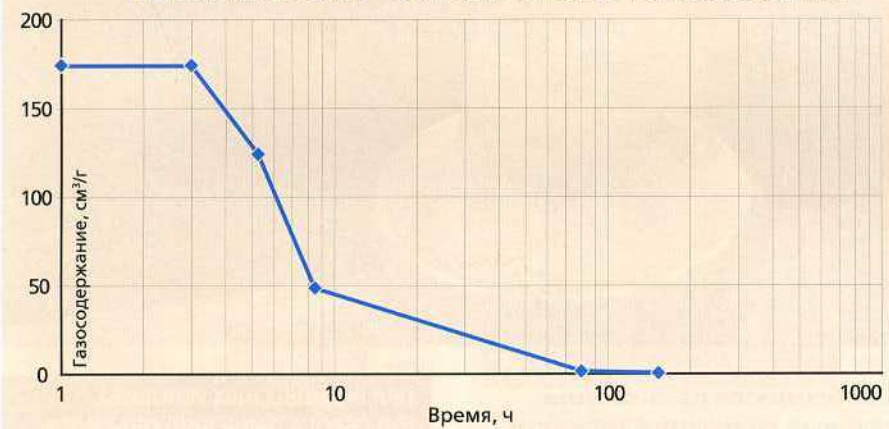


Рис. 13. Изменение во времени удельного газосодержания образца гидрата метана при $t = -8^\circ\text{C}$ после сброса давления до 0,1 МПа



дильной камере при температуре минус 8°C .

Петрофизические исследования включали макро- и микроморфологические наблюдения, послойное определение и расчет влажности, плотности, газо- и гидратосодержания, пористости, гидратонасыщенности, коэффициента гидратности, гидрато и льдонасыщенности (степеней заполнения пор гидратами и льдом). Определение влажности (отношение массы поровой влаги к массе воздушно-сухого образца) осуществлялось весовым методом с точностью определения массы 0,001 г. Определение удельного (на единицу массы) газосодержания образцов осуществлялось путем измерения объема газа, выделяющегося при оттаивании проб в насыщенном растворе NaCl. Расчет объемного гидратосодержания (доля гидрата в объеме образца), гидратонасыщенности, а также коэффициента гидратности (доля влаги, перешедшей в гидрат) проводился по данным газосодер-

жания, используя гидратное число 5,9 для метанонасыщенных образцов и 6,1 для образцов, насыщенных CO_2 .

При равновесных условиях (до сброса давления) объемное гидратосодержание образцов и коэффициент гидратности рассчитывались по уравнению состояния с учетом коэффициента сжимаемости метана и CO_2 .



Оставшийся после лабораторных исследований грунт помещался в боксы для длительного хранения при различных отрицательных по Цельсию температурах от минус 2 до минус 20°C . Для предотвращения сублимации образцы засыпались ледяной крошкой. В дальнейшем через определенные интервалы времени от хранившихся образцов отбирались пробы для контроля за изменением во времени газо- и гидратосодержания. Наблюдения продолжались до затухания разложения порового гидрата или полного расхода образца.

Первые несколько часов после сброса давления разложение гидратов метана в мерзлых образцах грунтов происходит довольно интенсивно (рис. 12).

Во времени интенсивность разложения постепенно уменьшалась и в дальнейшем практически затухала. Это было характерно как для грунтовых образцов содержащих гидраты метана, так и для образцов, насыщенных гидратами CO_2 . Таким образом, в ходе экспериментальных исследований поведения газовых гидратов в замороженных грунтовых образцах при снижении равновесного давления до атмосферного отмечены anomalно низкие скорости разложения поровых газогидратных образований, обусловленные эффектом самоконсервации газовых гидратов при отрицательных температурах. При этом скорость диссоциации поровых газогидратных образований при снижении равновесного давления до атмосферного была значительно ниже, чем для образцов объемного гидрата. Так, в исходном состоянии метаногидратные образования («газогидратные шапки»), полученные на поверхности песчаного образца с высокой начальной влажностью, представляли собой пористые комковатые молочного цвета кристаллические скопления (через 30 минут после сброса давления), имели удельное газосодержание около $170 \text{ см}^3/\text{г}$. В течение некоторого времени (до 3 часов) их газосодержание практически не менялось, однако в дальнейшем при хранении газогидратных скоплений при температуре минус 8°C наблюдалось достаточно резкое снижение их газосодержания во времени (рис. 13).

Так, через 8,5 часов его хранения при неравновесных условиях удельное газосодержание составля-

до лишь $48 \text{ см}^3/\text{г}$, а через 80 часов упало до $1,6 \text{ см}^3/\text{г}$. На момент окончания наблюдений (152 часа) удельное газосодержание образцов не превышало $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Достаточно высокая скорость диссоциации объемного газогидрата, по-видимому, обусловлена появлением большого количества микротрещин и канальцев в объеме газогидратного образца при сбросе давления. Эти микротрещины и канальца были ранее описаны при детальном микроструктурном исследовании газогидратных образцов с помощью оптической микроскопии [19].

Высокая сохранность поровых газогидратных образований в замороженных грунтовых средах обусловлена рядом причин, прежде всего поровым льдом, образующимся при вымерзании остаточной поровой влаги (под остаточной поровой влагой понимаем влагу, не переходящую в гидрат на стадии гидратообразования). Появление этого льда способствует повышению стабильности газогидратных образований в поровом пространстве и их первичной консервации. Образцы мерзлых гидратосодержащих пород, имевшие большую льдистость, после сброса давления ниже равновесного, как правило, отличаются более быстрым затуханием диссоциации гидрата.

Повышение дисперсности и содержания глинистых частиц снижает коэффициент гидратности и повышает интенсивность диссоциации гидрата. Однако и в более дисперсных суглинистых отложениях наблюдается самоконсервация поровых газогидратов. Так, в образце мерзлого искусственно гидратонасыщенного суглинка остаточное



объемное гидратосодержание после затухания диссоциации составляло несколько процентов.

Результаты экспериментов, выполненных на образцах песка и суглинка, показывают, что с понижением температуры интенсивность диссоциации поровых газогидратных образований во времени резко снижается. Так, в образце песка (исходная насыщенность пор гидратами составляла около 60%) при высокой отрицательной тем-

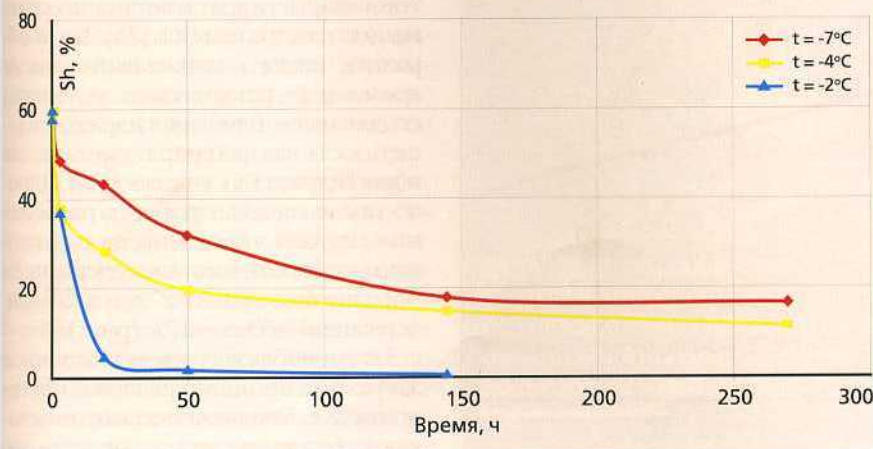
ПОВЫШЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ СНИЖАЕТ КОЭФФИЦИЕНТ ГИДРАТНОСТИ И ПОВЫШАЕТ ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТА

пературе равной минус 2°C гидратонасыщенность через 20 часов после сброса упала до 5%, при минус 4°C составляла 28%, а при минус 7°C снизилась лишь до 43% (рис. 14).

Через 150 часов при температуре минус 2°C гидрат практически разложился, а при температурах минус 4°C и минус 7°C сохранился, причем процесс его разложения резко снизился, особенно при температуре минус 7°C .

Дисперсность и минеральный состав оказывают существенное влияние на кинетику разложения поровых газогидратных образований и проявление эффекта самоконсервации. Так, интенсивность разложения снижается в ряду «песок с 7% каолинита — песок с 7% монтмориллонита — песок». Увеличение содержания глинистых частиц способствует снижению устойчивости порового гидрата метана и повышает интен-

Рис. 14. Изменение во времени гидратонасыщенности (S_h) образцов песка после сброса давления до 0,1 МПа и хранения при различных отрицательных по Цельсию температурах





сивность его разложения. Как показывают специальные исследования [20], в грунтах с высоким содержанием глинистых частиц часто образуются микропористые газогидратные образования, которые отличаются меньшей кинетической устойчивостью при хранении в неравновесных условиях.

Засоленность гидратосодержащих образцов также вызывает увеличение интенсивности разложе-

ния поровых газогидратов. Так, в образце песка, засоленного 0,2 н раствором NaCl с исходной (до опыта) влажностью $W=10\%$, объемное гидратосодержание в равновесных условиях составляло 13%, однако после сброса давления наблюдалось резкое падение гидратосодержания и высокая скорость диссоциации гидрата метана (рис. 15).

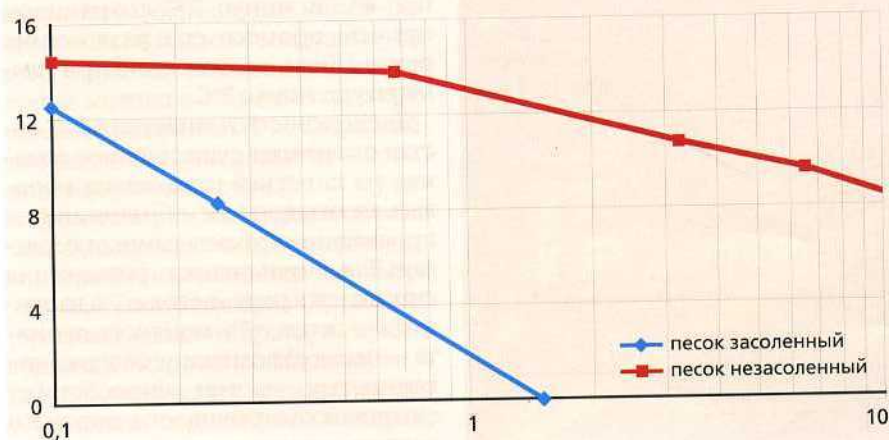
Для рассматриваемого образца засоленного песка уже через 1,5 ча-

са после начала опыта гидрат метана полностью разложился. В чистом песке объемное гидратосодержание в равновесных условиях было равно 14%, через 1,5 часа — 8%. При этом наблюдалось менее интенсивное разложение, а сам процесс по времени был более длительным. Через 5 суток его остаточное объемное гидратосодержание составляло более 2%.

Сравнительный анализ эффекта самоконсервации в мерзлых породах, содержащих гидрат метана или CO_2 , при близких условиях опыта ($t=-7^\circ\text{C}$) показывает повышенную устойчивость гидрата метана по сравнению с гидратом CO_2 [21]. Так, в образцах песка в начальный момент времени (в равновесных условиях) создавалась близкая гидратонасыщенность как для гидрата метана, так и для гидрата CO_2 (около 33%). Однако после начала процесса разложения гидрата через 5 часов гидратонасыщенность в метаносодержащем образце была равна 27%, а в CO_2 -содержащем песке — 17% (рис. 16).

Затем наблюдалось постепенное затухание процесса разложения гидрата CO_2 . Тем не менее, как показывают экспериментальные данные,

Рис. 15. Влияние засоленности на кинетику диссоциации порового гидрата метана в мерзлом песке после сброса давления до 0,1 МПа при $t=-7^\circ\text{C}$



процесс разложения в CO_2 -насыщенных образцах менее длительный. Так, в метанонасыщенном образце гидратонасыщенность порового пространства через 4 суток составляла около 5%.

В настоящее время можно только предлагать различные гипотезы относительно такого поведения образца, содержащего гидраты CO_2 , например из-за более длительного по сравнению с гидратом метана существования на гидратной поверхности пленки переохлажденной воды. Кроме того, можно предположить, что лед, образующийся при разложении гидрата CO_2 , является более дефектным. Однако специальных микроструктурных исследований пока не проводилось.

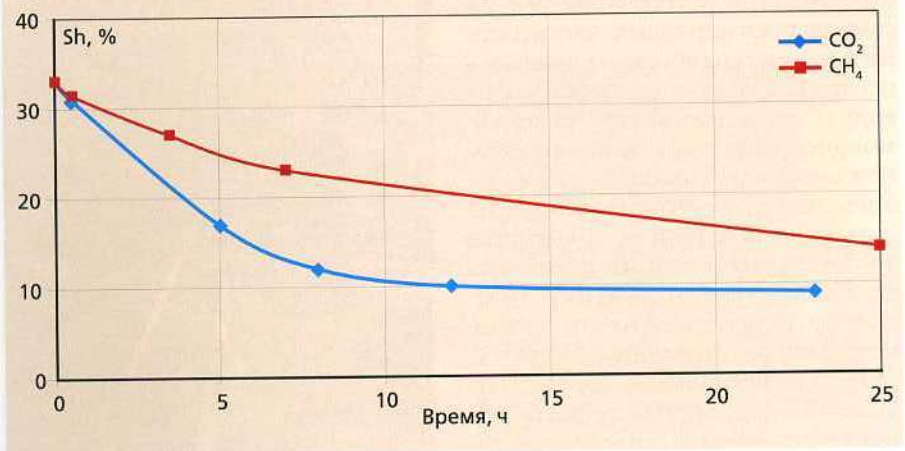
В целом экспериментальные исследования кинетики диссоциации газовых гидратов в замороженных грунтовых образцах при снижении равновесного давления до атмосферного позволят проследить затухающий характер разложения поровых газогидратных образований. Причем скорость разложения поровых газогидратов может быть как ниже, так и выше, чем для объемного газогидрата, что обусловлено составом и строением мерзлого гидратосодержащего грунта.

Повышение гидрато и льдонасыщенности порового пространства, снижение дисперсности породы и поровых гидратов способствуют проявлению самоконсервации газогидратных образований в пористых средах. Понижение температуры гидратосодержащего грунта в области проявления эффекта самоконсервации приводит к снижению скорости диссоциации поровых газогидратов и повышению их сохранности. Также отмечено, что гидраты метана в замороженных грунтовых образцах при атмосферном давлении имеют большую устойчивость, чем гидраты CO_2 .

По результатам выполненных исследований можно сделать ряд выводов, а также наметить перспективы дальнейших экспериментальных исследований.

Проведенный в настоящей работе термодинамический анализ особенностей поведения системы «газовый гидрат — газ» при сбросе давления ниже равновесного и при температурах ниже 273 К указывает на возможность образования метастабильных водных фаз (кубический лед, переохлажденная вода) на начальной стадии разложения гид-

Рис. 16. КИНЕТИКА ДИССОЦИИИ ГИДРАТОВ CH_4 И CO_2 В ОБРАЗЦЕ ПЕСКА ПОСЛЕ СБРОСА ДАВЛЕНИЯ ДО АТМОСФЕРНОГО ($T = -8^\circ\text{C}$)



ратов. Для ряда газов (метан, этан, пропан, изобутан, а также азот и диоксид углерода) рассчитаны линии метастабильных равновесий «гидрат газа — кубический лед — газ» и «гидрат газа — переохлажденная вода — газ». Показано, что температурный диапазон возможного существования переохлажденной воды, образующейся при разложении газовых гидратов, зависит от газогидратообразователя, а также от давления разложения. Так, для гидратов метана при давлении 0,1 МПа этот диапазон (240–273 К) хорошо согласуется с температурным диапазоном обнаружения эффекта их самоконсервации (242–271 К).

Представленные расчеты позволяют более полно обосновать двухстадийный механизм самоконсервации гидратов газов при темпера-

турах ниже 273 К с образованием на первой (начальной) стадии переохлажденной воды в виде пленки на поверхности гидрата. Кристаллизация переохлажденной воды на второй стадии приводит к образованию равномерной и плотной корки льда, обеспечивающей консервацию гидратов. Тогда как разложение гидрата метана при температурах ниже ~ 240 К реализуется сразу на твердую фазу пористого льда и газ, что не приводит к столь резкому замедлению последующего разложения.

Специально поставленные эксперименты обеспечили получение прямых доказательств образования переохлажденной воды при разложении гидратов. Для этого методика «малых образцов», используемая для изучения поведения метастабильных жидкостей, впервые применена для исследования особенностей разложения гидратов метана и пропана. Образование переохлажденной воды при разложении частиц гидратов метана и пропана размером 0,15–2,5 мм и ее последующая кристаллизация фиксировались визуально с использованием оптической микроскопии в интервале температур 253–273 К и 263–273 К соответственно. При этом индукционный период кристаллизации переохлажденной воды составлял от нескольких секунд до нескольких часов и зависел от размеров гидратных частиц и температуры разложения. Индукционный период уменьшался с понижением температуры разложения гидратов и увеличением размера гидратных частиц. Наличие индукционного периода кристаллизации переохлажденной воды приводит к проявлению



СПЕЦИАЛЬНО ПОСТАВЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ОБЕСПЕЧИЛИ ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРАТОВ

нию стохастического (вероятностного) характера самоконсервации гидратов: при разложении ансамбля газогидратных частиц одни частицы (наиболее мелкие) успевают полностью разложиться на воду и газ, а другие (крупные) самоконсервируются. Дополнительно к визуальным наблюдениям удалось экспериментально определить давление разложения гидратов метана и пропана на газ и метастабильную воду в зависимости от температуры в достаточно широком температурном диапазоне.

Экспериментальные данные для давления разложения гидратов хорошо согласуются с расчетной линией метастабильных равновесий «гидрат газа — переохлажденная вода — газ». Полученные результаты свидетельствуют практически об отсутствии индукционного периода (при пересечении линии метастабильного равновесия) для разложения газогидрата на газ и переохлажденную воду.

Эффекты замедления разложения газовых гидратов характерны и для грунтовых гидратосодержащих систем. Проявление эффекта



самоконсервации газогидратных образований в поровых средах во многом определяется составом и свойствами пористой среды, которая оказывает влияние на микростроение поровых гидратов и льдистость гидратосодержащей породы еще до снижения равновесного давления. В условиях раз-

ложения газогидратов поровый лед, образованный при вымерзании остаточной неперешедшей гидрат влаги, значительно снижает интенсивность разложения поровых газогидратных образований. минеральный скелет породы, обладающий большей теплопроводностью, чем газогидрат способствует более быстрому замерзанию пленки переохлажденной воды, что способствует самоконсервации поровых газогидратов.

Полученные в работе результаты позволяют поставить ряд новых вопросов в кинетике разложения гидратов, а также более целенаправленно подойти к дальнейшим экспериментальным исследованиям особенностей их разложения. В частности, может быть поставлена и решена задача управления процессом разложения газогидратов с целью разработки технологий хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект 07-05-00102) и программы фундаментальных исследований президиума РАН (проект 16.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин В.А., Якушев В.С., Кwon В.Г., Махонина Н.А., Чувиллин Е.М. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая промышленность, спецвыпуск «Газовые гидраты». — 2006. — С. 36-46. Английский перевод: Istomin V.A., Yakushev V.S., Kwon V.G., Makhonina N.A., Chuvilin E.M. Self-preservation phenomenon of gas hydrates. — Gas Industry of Russia, Digest No 4, 2006. — P. 16-27.
2. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Механизм разложения газовых гидратов при давлении 0,1 МПа. / Доклады Академии наук, 2003. — Т. 389. — № 6. — С. 803-806.
3. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении // Газовая промышленность, спецвыпуск «Газовые гидраты», 2006. — С. 55-61.
4. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B., Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. *Journal of Physical Chemistry B*. — V. 105. — 2001. — P. 1756-1762.
5. Hirata A., Mori Y.H. How liquids wet clathrate hydrates: some macroscopic observations // *Chem. Eng. Sci.* V. 53. — 1998. — P. 2641-2643.
6. Angell C.A., Supercooled water. *Annual Review of Physical Chemistry*. — V. 34. — 1983. — P. 593-630.
7. Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K., Hansen T. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — V. 6. — 2004. — P. 4917-4920.
8. Shimada W., Takeya S., Kamata Y., Uchida T., Nagao J., Ebinuma T., Narita H. Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — V. 109. — P. 5802-5807.
9. Nagao J., Shimomura N., Ebinuma T., Narita H. Observation of ice sheet formation on methane and ethane gas hydrates using a scanning confocal microscopy. // ICGH-2008, Vancouver, 2008, session 1-D: Fundamental-Instrumental Methods.
10. Circone S., Stern L., Kirby S.H. et al. CO₂ hydrate: Synthesis, Composition, Structure, Dissociation Behavior and a Comparison to Structure I CH₄ Hydrate. *J. Phys. Chem., B*. — V. 107. — 2003. — P. 5529-5539.
11. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. — М., 1972. — 312 с.
12. Hwang M.J., Wright D.A., Kapur A., Holder G.D., An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice. *J. Inc. Phenom. Mol. Recognition in Chem.* — V. 8. — 1990. — P. 103-116.
13. Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice. *Science* — V. 273. — 1996. — P. 1843-1848.
14. Taylor C. J., Miller K. T., Koh C. A., Sloan Jr. E. D. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface *Chemical Engineering Science*. — V. 62. — 2007. — P. 6524-6533.
15. Genov G., Kuhs W.F., Staykova D.K., Goreschnik E. & Salamatin A.N. Experimental studies on the formation of porous gas hydrates. *American Mineralogist*. — V. 89. — 2004. — P. 1228-1239.
16. Handa Y.P., Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by heat-flow calorimeter. *Journal of Chemical Thermodynamics*. — V. 18. — 1986. — P. 915-921.
17. Чувиллин Е.М., Козлова Е.В., Петракова С.Ю. Кинетика разложения газогидратных образований в мерзлых породах при отрицательных температурах // Газовая промышленность, спецвыпуск «Газовые гидраты». — 2006. — С. 47-50.
18. Chuvilin E.M., Guryeva O.M. Experimental Study of Self-Preservation Effect of Gas Hydrates in Frozen Sediments. *Proceedings of the Ninth International Conference on Permafrost*. University of Alaska, Fairbanks. — V. 1. — 2008. — P. 263-267.
19. Ершов Э.Д., Лебедеенко Ю.П., Чувиллин Е.М., Якушев В.С. Экспериментальные исследования микростроения агломерата лед — гидрат метана // *Инженерная геология*. — 1990. — № 3. — С. 38-44.
20. Klapproth A., Techmer K.S., Klapp S.A., Murshed M.M., Kuhs W.F. Microstructure of gas hydrates in porous media. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed. In: Kuhs W, editor. *Physics and Chemistry of Ice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007. — P. 321-328.
21. Chuvilin E.M., Petrakova S.Yu., Gureva O.M. and Istomin V.A. Formation of carbon dioxide gas hydrates in freezing sediments and decomposition kinetics of the hydrates formed. In: Kuhs W, editor. *Physics and Chemistry of Ice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007. — P. 147-154.