

УДК 548.562

КНЯЗЬКОВ В. А., студент гр. 22350 (НГУ)
Научный руководитель МЕЛЕШКИН А. В., к.т.н., с.н.с. (ИТ СО РАН)
г. Новосибирск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАССЫ ВОДЫ И РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ SDS В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Газовые гидраты являются кристаллическими соединениями, в которых молекулы газа («гость») заключены внутри полиэдрической структуры («хозяина»), созданной из молекул воды [1]. Взаимодействие между «гостем» и «хозяином» происходит исключительно за счет сил Ван-дер-Ваальса. Процесс образования и термодинамическая стабильность газовых гидратов достигаются при определенных термобарических условиях, таких как низкие температуры и высокое давление [2].

В рамках комплексного исследования данная работа использует новый метод для формирования газовых гидратов, основанный на процессе вскипания сжиженного гидратообразующего газа в объеме воды, что происходит при снижении давления в рабочей зоне. Такой подход обеспечивает интенсивный рост массы гидрата за малое время. Процесс образования гидрата инициализируется декомпрессией рабочего участка установки, при возникновении которой начинается интенсивное кипение и перемешивание водяного раствора. Это способствует развитию межфазной поверхности и формированию гидратных оболочек на поверхности пузырьков газа, имеющих свойство отслаиваться и не препятствовать дальнейшему контакту газа с водой. Высокая производительность данного метода обусловлена вовлечением в процесс гидратообразования всего объема воды. В экспериментах использовался фреон R32 в качестве гидратообразующего газа.

Новизна представленной работы заключается в применении метода гидратообразования взрывным вскипанием с добавлением кинетического промотора — лаурилсульфата натрия (SDS). Данный промотор ускоряет рост газового гидрата, что можно объяснить повышением растворимости гидратообразующего газа и снижением поверхностного натяжения, в результате чего площадь контакта воды и газа растет в виде пористой поверхности.

Экспериментальная установка представляет собой спроектированный под высокие давления резервуар из нержавеющей стали (автоклав) с герметичной крышкой с зажимным фланцем и рубашкой охлаждения (см. рис. 1). Наряду с этим автоклав оснащен мешалкой, заведенной через крышку с помощью магнитной муфты. Рабочая область установки имеет высоту 300 мм и диаметр 100 мм. Температурный режим контролируется циркуляцией теплоносителя через рубашку охлаждения с использованием криостата КРИО-ВТ-06 производства ООО «ТЕРМЭКС». Давление и температура измерялись с помощью датчиков

ОВЕН ПД-100 и Pt100 соответственно. Сброс давления был контролируемым и осуществлялся с расходом 100 л/мин.

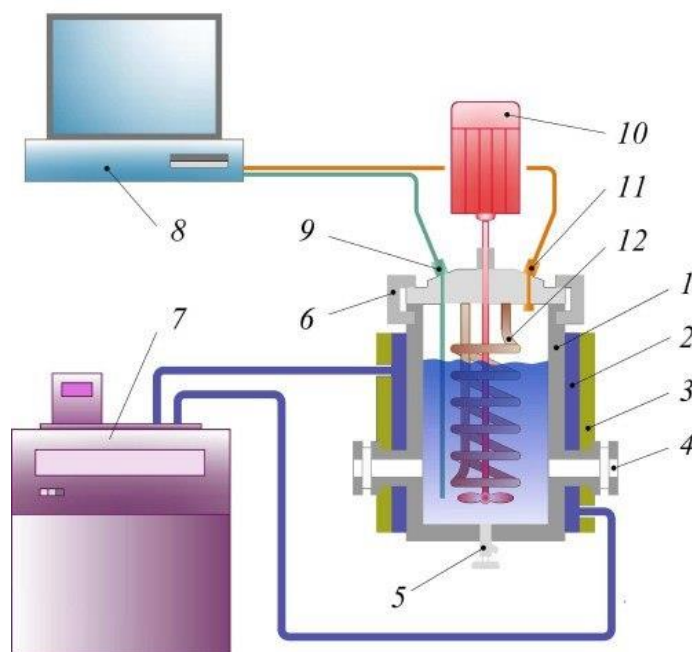


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 – сосуд; 2 – контур внешнего охлаждения; 3 – теплоизоляция; 4 – смотровые окна; 5 – спускной клапан; 6 – зажимные фланцы; 7 – криостат КРИО-ВТ-06; 8 – компьютер; 9 – датчик температуры; 10 – мешалка; 11 – датчик давления; 12 – контур внутреннего охлаждения

Методика проведения эксперимента. В основе исследования лежали две серии экспериментов. В первой серии в экспериментальную установку помещали дистиллированную воду массой от 50 до 500 г; во второй серии в рабочий объем автоклава помещали раствор массой 200 г с концентрацией лаурилсульфата натрия (SDS) от 0 до 700 ppm. После герметичного закрытия крышки установки происходило охлаждение раствора до 8°C. Затем осуществлялась закачка 200 г фреона R32 в рабочую область установки. При достижении водой температуры 6°C производился сброс давления из установки до 0,1 МПа при одновременном перемешивании жидкости с частотой 700 об/мин. Декомпрессия рабочего участка приводила к вскипанию сжиженного фреона в объеме воды при одновременном отводе тепла, в результате чего начинался рост газового гидрата. Определение конверсии газа в газогидратное состояние осуществлялось при полном разложении гидрата путем его нагрева. После прекращения процесса роста гидрата криостат переводился в режим нагрева, повышая тем самым температуру рабочего участка, выводя его из зоны термобарической стабильности гидрата и приводя к диссоциации последнего, которая сопровождалась выделением газа. Высвобожденный газ создавал дополнительное давление в рабочем участке, по которому определялась масса высвобожденного газа и его доля относительно изначально закачанной массы газа, а также доля перешедшей в гидратное состояние воды.

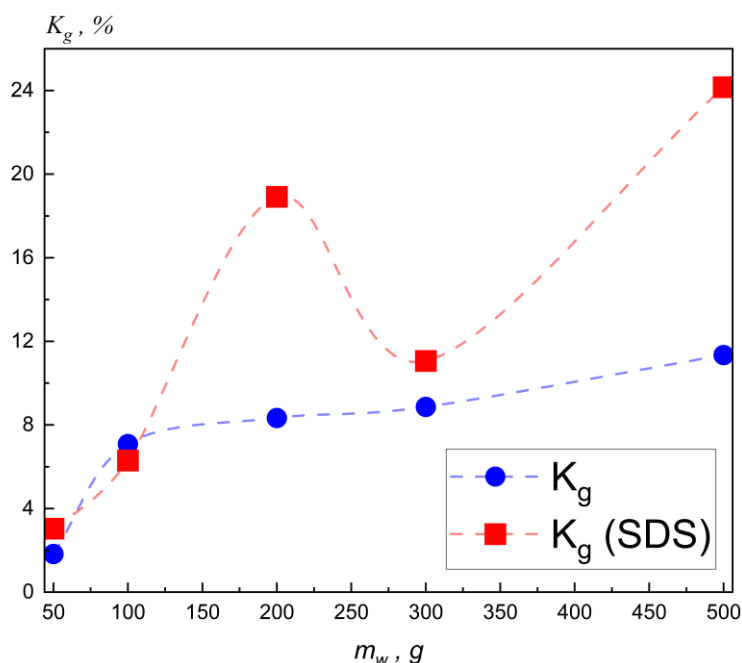


Рисунок 2. Коэффициенты конверсии газа без SDS [K_g] и с SDS [K_g (SDS)] в газовый гидрат относительно начальной массы при различной массе воды

Полученные результаты. Для установления зависимости гидратообразования от массы воды и от концентрации SDS были проведены две серии экспериментов. В первой серии мы варьировали массу воды (от 50 до 500 г), а во втором — концентрацию SDS (от 0 до 700 ppm). Для каждого эксперимента в первой серии были получены K_g и K_w от m_w , представленные на рис. 2 и рис. 3 соответственно; для экспериментов из второй серии были получены K_g и K_w от ppm, представленные на рис. 4. Из рисунков видно, что увеличение массы воды и концентрации SDS оказывает существенное влияние на процесс; тем не менее, это не означает, что мы можем увеличивать массу воды и концентрацию SDS для ускорения процесса до любых пределов. Так, при превышении массы воды на 200 г (т.е. при использовании её в количестве 700 г) начинает выделяться пена; как следствие, уследить за процессом гидратообразования не получается. То же самое происходит при повышении концентрации воды на 200 ppm (т.е. при 900 ppm). При этом наилучший результат получался при массе воды, равной 500 г, и при концентрации лаурилсульфата натрия, равной 700 ppm.

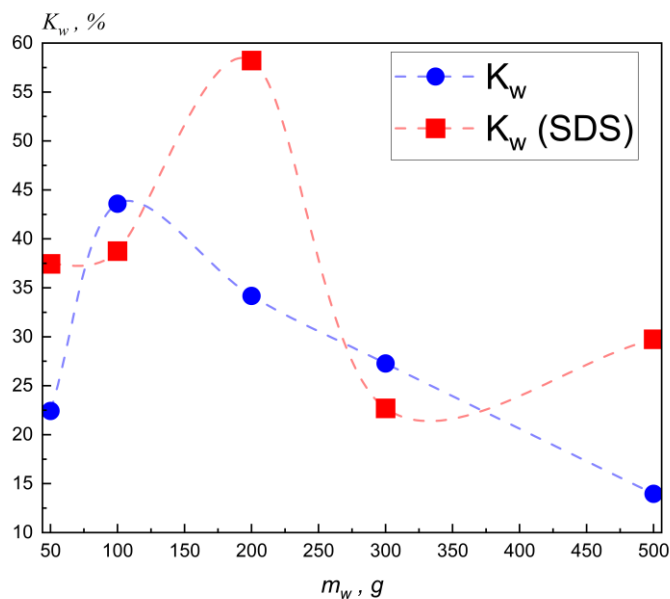


Рисунок 3. Коэффициенты конверсии воды без SDS [K_w] и с SDS [$K_w(\text{SDS})$] в газовый гидрат относительно начальной массы при различной массе воды

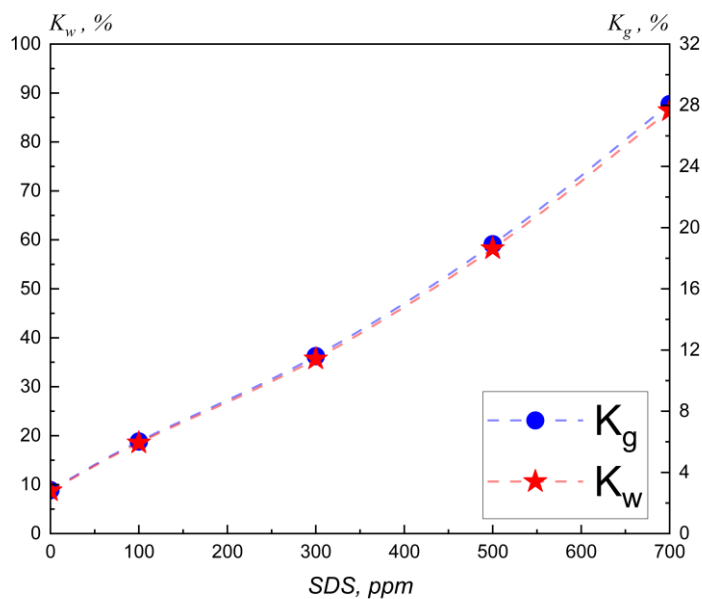


Рисунок 4. Коэффициенты конверсии газа (K_g) и воды (K_w) в газовый гидрат относительно начальной массы при различной массе воды

Таким образом, в рамках данного исследования были определены коэффициенты конверсии гидратообразующего газа и воды относительно их начальной массы при массе воды 50, 100, 150, 200, 500 и 1000 г (см. рис. 1). Отчетливо видно, что при массе воды 100 г коэффициент конверсии воды K_w максимален и достигает 97,5%. Конверсия газа, в свою очередь, максимальна в случае $m_w = 500$ г и достигает $K_g = 11,3\%$. Также в исследовании были определены коэффициенты конверсии газа и воды в газогидратное состояние для растворов с

концентрацией SDS 0, 100, 300, 500 и 1000 ppm. Показано, что оптимальная концентрация SDS составляла 500 ppm, а дальнейшее её повышение приводило к ингибированию процесса, которое связано с пенообразованием, и появлению мицелл.

Список литературы:

1. Misyura, Sergey, et al. "A Review of Gas Capture and Liquid Separation Technologies by CO₂ Gas Hydrate." *Energies* 16.8 (2023): 3318.
2. Misyura, Sergey, et al. "The Effect of Carbon Nanotubes and Surfactants on the Kinetics of Synthesis and Dissociation of Gas Hydrates." *Available at SSRN* 4962898.