

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТНОГО МЕТОДА ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ СПОСОБОМ КИПЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ГИДРАТООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА ФРЕОН 134А

На сегодняшний день внимание исследователей всё чаще уделяется технологиям опреснения на основе газовых гидратов. Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения; включенные в них молекулы газа (гостя) находятся внутри полиздрического каркаса (хозяина), образованного молекулами воды [1]. Взаимодействие «гость-хозяин» осуществляется исключительно силами Ван-дер-Ваальса. Образование и термодинамическая стабильность газовых гидратов происходит при определенных термобарических условиях, таких как низкие температуры и повышенные давления [2]. При кристаллизации гидратные каркасы исключают наличие ионов металлов, солей и примесей, что имеет большой потенциал для очистки воды [3]. Выбор гидратообразующего газа является важным для процесса опреснения. Газ должен быть нетоксичным, негорючим, образовывать структуры II и иметь «мягкие» условия температуры и давления [4].

Целью данного экспериментального исследования является изучение практического применения метода образования газового гидрата. Этот метод основан на циклическом процессе кипения и конденсации сжиженного газа и предназначен для решения задачи опреснения и очистки воды. Синтез гидрата происходит следующим образом: сжиженный газ кипит на нагреваемом дне экспериментальной установки, образуя пузырьки, на которых происходит формирование гидрата; непрореагировавший гидратообразующий газ конденсируется на охлаждаемых стенках установки. Этот метод имеет ряд преимуществ, связанных с отсутствием механических средств ускорения процесса гидратообразования, таких как перемешивание, ультразвук или магнитные поля. Кроме того, он обеспечивает не только максимальное переохлаждение в пузырьках газа, высвобождаемого в результате кипения, но и постоянное обновление поверхности из-за цикличности процесса, который самоорганизуется благодаря одновременному нагреву дна и охлаждению стенок экспериментальной установки.

Экспериментальные исследования были выполнены на лабораторной установке, рабочий участок которой представляет собой параллелепипед с двумя стенками, выполненными из нержавеющей стали, и двумя прозрачными стенками, выполненными из органического стекла (см. рис. 1). Прозрачные стенки использовались для визуализации теплофизических и гидродинамических процессов, происходящих на рабочем участке. На дне установки располагался нагревательный элемент, с помощью которого производился подвод теплового потока

с интенсивностью 600 и 2200 Вт/м². В верхней части установки располагался датчик давления. Температура измерялась с помощью датчиков температуры, расположенных в трех разных зонах развивающегося процесса (зоне конденсации, зоне гидратообразования и зоне кипения). При этом чувствительный элемент датчика выступал от охлаждаемой стенки. В качестве гидратообразующего газа использовался фреон 134а.

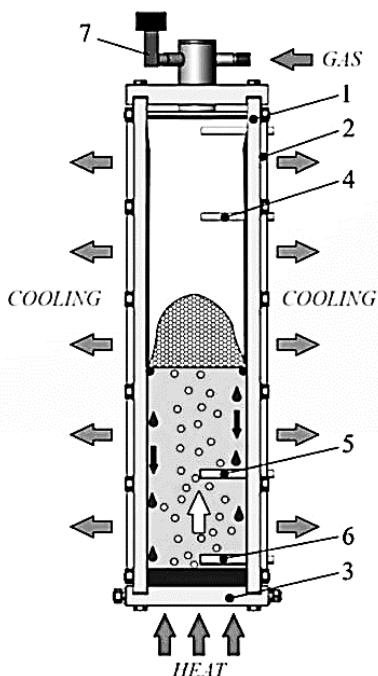


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 – боковая стенка; 2 – рубашка охлаждения; 3 – дно установки, 4 – датчик температуры в газовой области (зона конденсации); 5 – датчик температуры в объеме воды (зона гидратообразования); 6 – датчик температуры в объеме воды вблизи дна (зона кипения); 7 – датчик давления

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Подготовленный раствор объемом 4 л заливался в рабочий объем. В растворе концентрация NaCl варьировалась от 1% до 3,5% по массе. Далее через боковые стенки начиналось охлаждение рабочего участка с температурой 258, 263, 268 К. В результате происходило охлаждение воды до температуры 279 К. После достижения необходимой начальной температуры производилась подача газообразного гидратообразующего газа массой 400 г. Поступающий газ конденсировался на охлаждаемых стенках и опускался в виде капель на дно рабочего участка, формируя слой сжиженного газа. Высвобожденные в результате кипения пузырьки поднимались по охлаждаемому объему воды и попадали в зону гидратообразования, в результате чего на их поверхности начинала нарастать корочка газового гидрата.

Поднимаясь до поверхности воды, корочка лопалась, а высвобожденный при этом газ создавал в системе дополнительное избыточное давление. Из-за этого на охлаждаемых стенках конденсировался газ, который падал на дно установки в виде капель и вновь включался в процесс кипения. Время проведения

эксперимента нормировалось и составляло 60 минут, после чего производился сброс давления с расходом газа 10 л/мин до давления 1 бар: при этом давлении сжиженный газ не может существовать, а система в таком случае находится в зоне стабильного состояния газогидрата, что останавливает процесс синтеза газового гидрата исследуемым методом.

Для получения количественной оценки конверсии воды в газовый гидрат производился слив воды после завершения процесса гидратообразования; также определялась его доля относительно изначальной массы воды. Для определения конверсии газа выполнялись следующие действия. После сброса давления до 1 избыточной атмосферы производился нагрев рабочего участка через стенки, из-за чего синтезированная газогидратная масса начинала разлагаться на воду и газ. Высвобождаясь, газ создавал дополнительное давление в системе. Исходя из этого и используя уравнение состояния (1), можно найти массу газа, которая перешла в газовый гидрат:

$$\Delta m = \frac{V_0 M (\Delta P T_0 - P_0 \Delta T)}{R(T_0 + \Delta T) T_0}, \quad (1)$$

где Δm – масса газа, перешедшая в газовый гидрат; M – молярная масса гидратообразующего газа; ΔP – изменение давления в ходе разложения газового гидрата; P_0 – давление в системе до разложения; R – универсальная газовая постоянная; ΔT – изменение температуры при нагреве; T_0 – температура системы до нагрева.

Используя полученные данные, можно было определить коэффициенты конверсии газа и воды в гидратное состояние относительно начальных масс газа и воды, что осуществлялось с помощью уравнения (2):

$$K_g = \frac{\Delta m}{m_{g_{init}}}, \quad (2)$$

где $m_{g_{init}}$ – это начальная масса углекислого газа.

Полученные результаты. Для определения влияния на синтез газового гидрата гидродинамических и тепловых процессов была проведена серия опытов, состоящая из 12 экспериментальных исследований. Шесть экспериментов было проведено на растворе с концентрацией NaCl 1%, ещё шесть экспериментов — с концентрацией NaCl 3,5%. При этом стенки лабораторной установки охлаждались от криостата температурой 258, 263 и 268 К. Ко дну подводилось тепло с интенсивностью 600 и 2200 Вт/м², что определяло температуру в области испарения.

Для каждого эксперимента были получены K_g и m_{g}/m_{g0} , представленные на рис. 2 и рис. 3 соответственно. Из рисунков видно, что сильный нагрев дна экспериментальной установки оказывает существенное влияние на процесс, так как более интенсивный нагрев дна повышает температуру воды. В результате этого всплывающий пузырёк меньше находится в области гидратообразования, что мы и видим по полученным результатам. При этом наилучший результат был

получен при большем охлаждении стенок лабораторной установки: 60% воды в данном случае перешло в газогидратное состояние, а 24% гидратообразующего газа перешло в гидрат. Это связано с тем, что при присутствии в системе сжиженного газа температура стенки определяет давление в системе: в случае превышения давления насыщения избыточный газ конденсируется на стенках. Уменьшение давления, в свою очередь, увеличивает переохлаждение системы относительно линии равновесия газогидрата фреона 134а, что существенно ускоряет рост гидрата. При этом следует особо отметить главный результат: при высоких переохлаждениях стенки и, соответственно, температуры газа в высвобожденном пузырьке ингибиование от концентрации соли нивелируется.

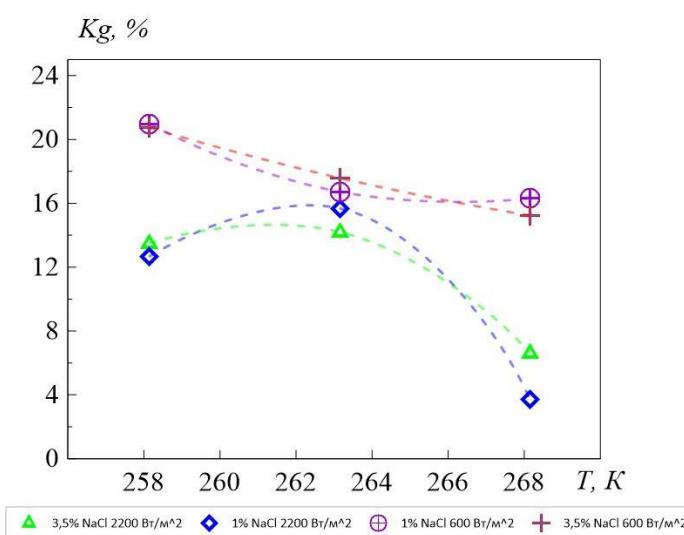


Рисунок 2. Влияние интенсивности нагрева дна, охлаждения стенок и массового содержания NaCl в растворе на конверсию газа в газогидратное состояние относительно начальной массы газа

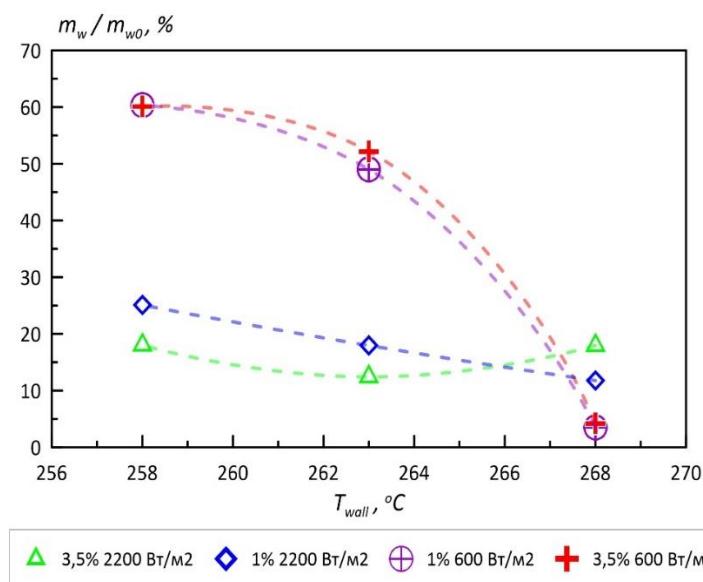


Рисунок 3. Влияние интенсивности нагрева дна, охлаждения стенок и массового содержания NaCl в растворе на конверсию воды в газогидратное состояние относительно начальной массы газа

Итак, в данной работе представлены результаты синтеза газового гидрата фреона 134а в водном растворе NaCl с концентрацией 1% и 3,5%. Этот синтез был реализован с помощью нового метода, основанного на циклическом процессе кипения и конденсации сжиженного гидратообразующего газа в объеме воды. Показано, что соотношение температуры стенки и интенсивность нагрева дна играют ключевую роль в процессе гидратообразования. Наилучший результат был получен для температуры стенки 253 К и интенсивности нагрева дна 600 Вт/м², где 60% воды перешло в газогидратное состояние и 24% гидратообразующего газа перешло в гидрат. При этом при высоких переохлаждениях стенки и, соответственно, температуры газа в высвобожденном пузырьке ингибирование от концентрации соли нивелируется.

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.
3. Nallakukkala, Sirisha, et al. "Gas hydrate-based heavy metal ion removal from industrial wastewater: A review." *Water* 14.7 (2022): 1171.
4. Kim, Kwangbum, et al. "Facilitating clathrate hydrates with extremely rapid and high gas uptake for chemical-free carbon capture and methane storage." *Energy* 270 (2023): 126902.