

Алексей Геннадьевич ЗАВОДОВСКИЙ¹
Марат Шаукатович МАДЫГУЛОВ²
Владимир Павлович ЩИПАНОВ³

УДК 536.6:544.085:548.5

ИНДУКЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗОГИДРАТА ФРЕОНА-12*

¹ кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Институт криосферы Земли,
Тюменский научный центр СО РАН
zag-2-57@yandex.ru

² младший научный сотрудник,
Институт криосферы Земли,
Тюменский научный центр СО РАН
marat747@gmail.com

³ доктор химических наук, профессор
кафедры общей и физической химии,
Тюменский индустриальный университет

Аннотация

В данной работе представлены результаты ДТА исследований процесса диссоциации газогидрата фреона-12 на лед, переохлажденную воду и газ в области температур ниже 273 К. В экспериментах использованы два типа образцов, отличающиеся фазовым со-

* Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ТюмНЦ СО РАН на 2018-2020 годы, протокол №2 от 8.12.2017. Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2 Проект: IX.135.2.3. Механизмы и кинетика гидратообразования газов в объемных фазах и пористых средах.

Цитирование: Заводовский А. Г. Индукционные явления при диссоциации газогидрата фреона-12 / А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, В. П. Щипанов // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 1. С. 23-38.
DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38

стоянием не перешедшей в газовый гидрат воды. В силу специфики экспериментов с помощью ДТА метода постоянно контролировали фазовое состояние воды в образцах исследуемого газогидрата. При анализе полученных результатов обнаружен индукционный эффект, связанный с задержкой начала диссоциации газогидрата фреона-12 на лед и газ в области термодинамических параметров, расположенной на фазовой P - T диаграмме ниже линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ». Установлено, что при наличии в исследуемых образцах непрореагировавшего льда газогидрат фреона-12 распадается при давлениях, значительно меньших соответствующих давлений равновесия в системе «лед — гидрат — газ». По результатам экспериментов получено, что в данном случае давление начала диссоциации газогидрата зависит от скорости понижения давления газа: чем выше эта скорость, тем больше глубина захода по давлению в область неустойчивости газогидрата. Более того, при данной температуре образца временная задержка начала диссоциации газогидрата на лед и газ уменьшается по мере углубления по давлению в область неустойчивости газогидрата фреона-12. В отличие от этого при наличии в образце не перешедшей в газогидрат воды в жидком состоянии он распадается на воду и газ практически сразу же после пересечения линии метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ». Обнаруженный в данной работе индукционный эффект позволяет скорректировать методику определения параметров равновесия исследуемых газогидратных систем «лед — гидрат — газ» и «вода — гидрат — газ».

Ключевые слова

ДТА, газовые гидраты, индукционные явления, переохлажденная вода, лед, метастабильные состояния, диссоциация, равновесные состояния.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38

Сокращения в статье

P_o, T_o — термодинамические параметры газа в ячейке с образцом на момент понижения давления [кПа, К];

P_Q, T_Q — термодинамические параметры квадрупольной точки [кПа, К];

P_d — давление начала диссоциации [кПа];

T_g — температура эталона [К];

T_o — температура образца [К];

$\Delta T = T_o - T_g$ — разность температур (ДТА сигнал) [К];

P_{eq1} — давление равновесия в системе «лед — гидрат — газ» [кПа];

P_{eq2} — давление равновесия в системе «переохлажденная вода — гидрат — газ» [кПа];

$\tau_{жс}$ — время жизни газогидрата в области неустойчивых состояний.

Введение

Необходимость разработки эффективных технологий транспортировки и хранения природных газов в газогидратной форме [16] делает актуальным поиск и изучение различных механизмов замедления процесса разложения газогидратов.

Среди них на сегодняшний день наиболее исследованным является эффект самоконсервации [12, 22], который заключается в очень медленной диссоциации газовых гидратов вследствие образования корки льда на поверхности диссоциирующего газогидрата при температурах ниже 273 К [15].

Перспективным направлением исследований по данной тематике является изучение обнаруженного сравнительно недавно эффекта длительного существования газогидратов без фиксируемых признаков их разложения на лед и газ в области состояний, ограниченной на фазовой P - T диаграмме линиями равновесия «лед — гидрат — газ» и «переохлажденная вода — гидрат — газ» [19]. Следует отметить, что наблюдаемая метастабильность газогидратов в данной области состояний является их своеобразной консервацией при отсутствии защитной корки льда. Более того, в ряде работ было показано, что метастабильные состояния газогидратов реализуются при нахождении не перешедшей в гидрат воды в форме жидкости (при отсутствии в образце кристаллов льда) [2, 4, 8, 17-19]. В противном случае газогидраты разлагаются в области метастабильных состояний с образованием льда и газа.

При использовании методов ЯМР и ДТА экспериментально установлено, что относительная устойчивость газогидрата, находящегося в метастабильном состоянии, нарушается при кристаллизации непрореагировавшей воды, имеющейся в образце газогидрата [7, 13, 17]. В этом случае при распаде газогидрата образуется лед и газ. Метастабильность газогидратов нарушается также при достижении термодинамических состояний, расположенных на фазовой P - T диаграмме ниже линии фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» [2, 4, 7, 8, 11]. Характерно, что в этой области состояний метастабильные газогидраты диссоциируют с образованием переохлажденной воды и газа [5, 14, 20, 21].

Важно отметить, что переохлажденная вода, которая образуется при диссоциации газогидратов ниже линии фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ», в принципе должна способствовать эффективной консервации газогидратов в случае ее кристаллизации. Это связано с тем, что лед, образующийся при кристаллизации воды, обладает лучшими экранирующими свойствами, чем лед, образующийся непосредственно при диссоциации газогидрата (реализуется «плохая консервация») [9].

Все это дает основание считать, что изучение условий реализации метастабильных состояний газогидратов, их устойчивости и кинетики распада при изменении внешних условий позволит установить механизмы, замедляющие процесс разложения газовых гидратов. В итоге появляется реальная возможность создания научных основ управления процессом консервации газогидратов. Поэтому актуален поиск и изучение особенностей процесса диссоциации газовых гидратов с целью установления причин, препятствующих их разложению.

Экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1, предназначена для синтеза и исследований газогидратов методом дифференциального термического анализа (ДТА) и методом P - V - T измерений. Для реализации ДТА

метода использовались две ячейки. Одна из ячеек служит реактором для синтеза и последующих исследований газогидратов (5). Другая ячейка используется в качестве эталона (6). Ячейка с эталонным образцом частично заполнена жидкостью Thermal H5S, которая не испытывает фазовых переходов в исследуемой области температур и давлений. ДТА сигнал является разностью температур: $\Delta T = T_o - T_s$, полученных на основе измерения температуры эталона (T_s) и образца (T_o). В эксперименте эти температуры измеряли с точностью $\pm 0,1$ К с помощью датчиков температуры, расположенных в центре образца и эталона соответственно.

В основе экспериментальной установки заложены 3 взаимосвязанных функциональных блока (рис. 1). Основу блока (а) составляет баллон с исследуемым газом (1) и вакуумный насос (3), а также регулировочные вентили (2). Данный блок используется для создания и поддержания необходимого давления в реакторе с исследуемым образцом (5) в интервале от 0 кПа до 150 кПа, а также для изменения давления газа в реакторе с различной скоростью.

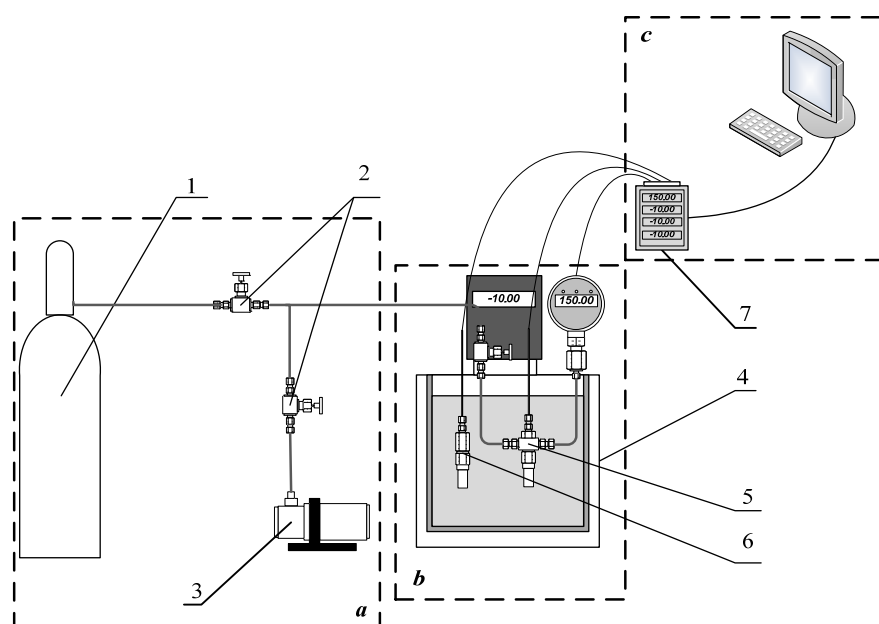


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

- a — блок подготовки газа,
- b — блок термостатирования,
- c — блок регистрации и обработки данных;
- 1 — баллон с гидратообразующим газом,
- 2 — многоходовые игольчатые вентили,
- 3 — вакуумный насос, 4 — криостат,
- 5 — реактор с исследуемым образцом,
- 6 — ячейка с эталонным образцом,
- 7 — аналого-цифровой преобразователь (АЦП)

Fig. 1. The experimental setup scheme:

- a — gas treatment unit,
- b — thermal control unit,
- c — data acquisition and processing unit;
- 1 — ballon with hydrate-forming gas,
- 2 — multi-pass needle valves,
- 3 — vacuum pump, 4 — cryostat,
- 5 — reactor with test sample,
- 6 — reference cell,
- 7 — analog-to-digital converter (ADC)

Ячейки с исследуемым образцом (5) и эталонным образцом (6) расположены в блоке термостатирования (6). Основу блока составляет криостат FP-50 фирмы Julabo (4), позволяющий поддерживать температуру образца с точностью $\pm 0,1$ К. Давление в ячейке с образцом измерялось цифровым манометром ДМ5002 с точностью $\pm 1,5$ кПа в рабочем диапазоне проводимых измерений. Обработка измеряемых в эксперименте значений температуры и давления производилась с помощью АЦП (7), что позволяло регистрировать выходные данные на ПК.

Объект исследований

В ДТА экспериментах использовались образцы газогидраты фреона-12. Их получали из молотого мелкодисперсного льда со средним размером ледяных гранул ~ 150 мкм. В качестве гидратообразующего газа использовали фреон-12 (R-12) производства фирмы Zhejiang Juhua Group I/E Co. Ltd (Китай) с объемным содержанием CCl_2F_2 не менее 99,7%. Фреон-12 образует газовый гидрат структуры КС-2, характеризуется низким давлением гидратообразования [1] и часто используется для моделирования процессов гидратообразования природных газов без необходимости использования высоких давлений.

Для эффективности приготовления образцов газогидрата фреона-12 свежеприготовленный молотый лед подвергали циклическому изменению температуры образца в интервале от 263 К до 276 К в соответствии с апробированной ранее методикой [3, 6].

Методика определения P - T параметров диссоциации и равновесия

В экспериментах использовались образцы двух типов, которые отличались фазовым состоянием не перешедшей в газовый гидрат воды: образец № 1 — «лед — гидрат — газ», образец № 2 — «вода (переохлажденная вода) — гидрат — газ». Начальным состоянием образцов № 1 и № 2 соответствовали следующие термодинамические параметры: первого типа — температура 263 К, давление 150 кПа; второго типа — температура 276 К, давление 150 кПа.

Чтобы получить P - T параметры диссоциации газогидрата в области температур ниже квадрупольной точки Q исследуемый образец № 1 (№ 2) из начального состояния переводили в состояние S с заданной температурой $T_0 < 273$ К и давлением $P_0 \leq 150$ кПа (рис. 2). После установления изотермических условий в образце производили откачку газа. Для этого первоначально использовали ступенчатый режим понижения давления газа, при необходимости уменьшая величину шага от 20 до 5 кПа. По мере приближения к соответствующим линиям равновесия: «лед — гидрат — газ» или «переохлажденная вода — гидрат — газ» переходили на режим понижения давления газа с постоянной скоростью. Величину этой скорости брали из интервала скоростей от 2 до 10 кПа/мин. Это обеспечивало изотермические условия перевода образца в заданную область термодинамических параметров в процессе понижения давления газа в реакторе. Отметим, что соответствующие линии фазового равновесия для газогидрата фреона-12 строили на основе известных литературных данных, полученных с помощью ДТА метода [8]. В дальнейшем

их использовали в качестве первичных ориентиров для фиксации момента перехода образца в область неустойчивости исследуемого газогидрата.

Давление начала диссоциации P_d газогидрата фреона-12 определяли в момент начала уменьшения температуры T_o относительно температуры T_s . После этого давление газа понижали еще на $2 \div 5$ кПа, чтобы окончательно убедиться в реализации процесса диссоциации газогидрата по росту величины $|\Delta T|$. Затем откачку газа прекращали, перекрывая кран непосредственно на реакторе. После этого образец самопроизвольно переходил в состояние равновесия в результате повышения давления газа, образуемого при диссоциации газогидрата. За соответствующее давление равновесия (P_{eq1} или P_{eq2} в зависимости от типа используемого образца) принимали значение давления, которое не менялось в течение часа при $\Delta T = 0$.

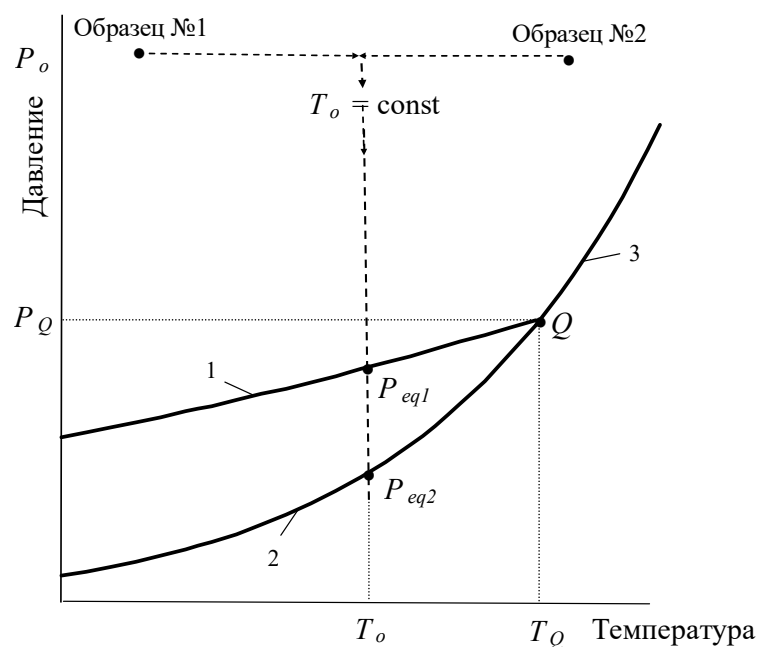


Рис. 2. Схема ДТА экспериментов по определению параметров диссоциации и равновесных условий в области температур ниже 273 К:

1 — линия равновесия «лед — гидрат — газ»;
 2 — линия метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ»;
 3 — линия равновесия «вода — гидрат — газ»;
 P_Q, T_Q — термодинамические параметры квадрупольной точки;
 P_o, T_o — параметры газа на момент начала понижения давления

Fig. 2 Scheme DTA experiment for determine dissociation parameters and equilibrium conditions at temperatures below 273 K:

1 — equilibrium line “ice-hydrate-gas”;
 2 — metastable equilibrium line “supercooling water — hydrate — gas”;
 3 — equilibrium line “water-hydrate-gas”;
 P_Q, T_Q — thermodynamic parameters of the quadrupole point;
 P_o, T_o — parameters of the gas at the beginning of pressure reduction

Следует особо отметить, что при использовании образцов второго типа, содержащих непрореагировавшую воду в жидком состоянии, эксперимент прекращали, если на любом его этапе регистрировали экзотермический пик, свидетельствующий о кристаллизации переохлажденной воды.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по определению значений давления начала диссоциации газогидрата фреона-12 на лед, переохлажденную воду и газ при различных температурах исследуемых образцов. Эти данные получены с помощью метода ДТА при понижении давления газа со скоростью от 3 до 5 кПа/мин. Здесь же изображены экспериментальные точки, соответствующие параметрам фазового равновесия в исследуемых газогидратных системах «лед — гидрат — газ» и «переохлажденная вода — гидрат — газ». Эти данные получены после завершения процесса диссоциации газогидрата фреона-12 по описанной выше методике.

Как видно из рис. 3, при использовании образцов № 1 не зафиксировано ни одного случая разложения газогидрата фреона-12 непосредственно при пересечении линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ», полученной в результате усреднения соответствующих данных работы [8]. Характерно, что диссоциация газогидрата фреона-12 на лед и газ была неоднократно зафиксирована при давлениях P_d значительно меньших соответствующих давлений равновесия P_{eq1} , полученных как в данной работе, так и приведенных в работе [8] (рис. 3).

Из представленных на рис. 3 данных следует, что в интервале температур $238 \div 269$ К величина отклонений P_d от P_{eq1} составляет от 3 до 7 кПа при скорости понижения давления газа $3 \div 5$ кПа/мин. Важно отметить, что величина этих отклонений в несколько раз превышает погрешность эксперимента равную $\pm 1,5$ кПа. Наличие систематических отклонений P_d от P_{eq1} свидетельствует о задержке начала процесса диссоциации исследуемого газогидрата на лед и газ при нахождении его в области неустойчивых состояний. Этот факт указывает на возможность существования метастабильных состояний у газогидрата фреона-12 ниже линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ» при наличии в исследуемых образцах льда.

По характерным признакам на метастабильность газогидрата фреона-12 указывает проявление ряда индукционных явлений, предшествующих началу диссоциации газогидрата на лед и газ. В первую очередь следует отметить экспериментально обнаруженный факт возрастания величины $\Delta P = P_{eq1} - P_d$ с увеличением скорости понижения давления газа. Так, например, при температуре образца равной 263 К получено, что при скорости понижения давления равной 4,6 кПа/мин среднее значение ΔP составляет 5 кПа, а при скорости 10 кПа/мин величина отклонения P_d от P_{eq1} достигает уже 12 кПа. Отметим, что аналогичная тенденция роста ΔP с увеличением скорости понижения давления гидратообразующего газа наблюдалась и при других температурах исследуемых образцов газогидрата фреона-12.

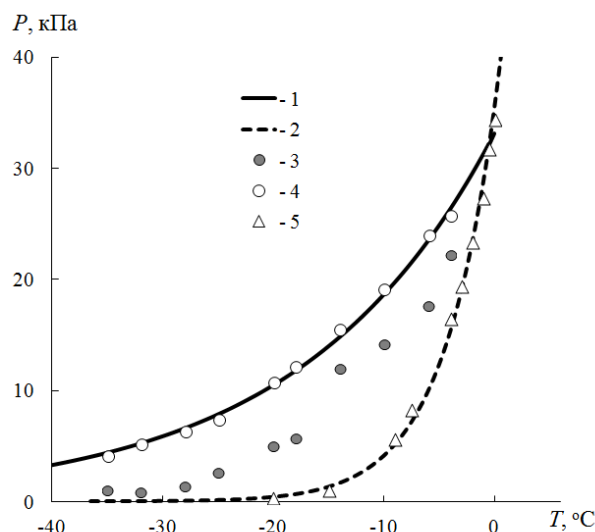


Рис. 3. Термодинамические параметры диссоциации и равновесия газогидрата фреона-12 в области температур ниже 273 К: 1 — линия фазового равновесия «лед — гидрат — газ» [8]; 2 — линия фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» [8]; 3 — точки начала диссоциации газогидрата на лед и газ; 4 — данные по равновесию газогидрата со льдом и газом; 5 — точки начала диссоциации газогидрата на переохлажденную воду и газ (данные по равновесию газогидрата с переохлажденной водой и газом). Скорость понижения давления газа $3 \div 5$ кПа/мин

Fig. 3. Thermodynamic parameters of dissociation and equilibrium of freon-12 gas hydrate at temperatures below 273 K: 1 — equilibrium line “ice — hydrate — gas” [8]; 2 — equilibrium “line supercooled water—hydrate—gas” [8]; 3 — data of dissociation gas hydrate on ice and gas; 4 — data of equilibrium gas hydrate with ice and gas; 5 — data dissociation of gas hydrate on supercooled water and gas (data on the equilibrium of gas hydrate with supercooled water and gas). The rate of reduction of the gas pressure is $3 \div 5$ kPa/min

Получены предварительные экспериментальные результаты по определению времени жизни $\tau_{жс}$ газового гидрата фреона-12 в области неустойчивых состояний при различных значениях ΔP . Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что с увеличением ΔP время $\tau_{жс}$ уменьшается. Так, при $T = 265$ К и величине $\Delta P = 2$ кПа газогидрат не распадался в течение одного часа (более длительные эксперименты не проводились). В свою очередь, при $\Delta P = 5$ кПа значение $\tau_{жс}$ составляло в среднем около 30 мин, а при $\Delta P = 6$ кПа значение $\tau_{жс}$ было ~ 4 мин. Аналогичная тенденция уменьшения $\tau_{жс}$ с увеличением ΔP также наблюдалась при температурах 263 К и 267 К.

Возрастание вероятности распада газогидрата фреона-12 на лед и газ по мере удаления по давлению от линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ»

указывает на наличие нижней границе области относительно устойчивых состояний исследуемого газогидрата, которая соответствует переходу газогидрата в абсолютно неустойчивое состояние, т. е. спинодали. По мере приближения к этой границе в экспериментах отмечается высокая скорость роста давления газа, которая в момент начала распада газогидрата достигает относительно высоких значений. Так, например, при $\Delta P = 4$ кПа и $T_o = 267$ К скорость распада газогидрата фреона-12 равна $\sim 0,5$ кПа/с, а при $\Delta P = 7$ кПа и $T_o = 267$ К она увеличивается практически в 2 раза. Вполне возможно, что в данном случае имеет место объемное разложение метастабильного газогидрата, термодинамическую возможность которого не исключают авторы работы [10].

По внешним признакам вероятностный характер диссоциации газогидрата на лед и газ указывает на кинетические затруднения при перестройке структуры газогидрата в структуру льда, что характерно для метастабильных состояний и ранее обсуждалось в работе [10]. При этом не исключено образование промежуточных неустойчивых фаз льда (промежуточных льдоподобных структур). Причиной задержки диссоциации газогидрата на лед и газ может также быть конечная скорость релаксации механических напряжений в образце при уменьшении внешнего давления, что в итоге может привести к отставанию давления внутри образца от внешнего давления при различных скоростях его изменения.

При использовании образцов № 2 (газогидратная система «вода — гидрат — газ») диссоциацию газогидрата фреона-12 не наблюдали вплоть до линии метастабильного равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» (за исключением случаев кристаллизации не перешедшей в газогидрат воды). Начало процесса диссоциации газогидрата фреона-12 фиксировали практически на линии фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ», которая была построена на основе усредненных экспериментальных значений P_{eq2} , полученных в работе [8]. Этот факт, несомненно, свидетельствует об отсутствии индукционного эффекта, связанного с задержкой начала диссоциации исследуемого газогидрата фреона-12 на переохлажденную воду и газ.

Окончательным подтверждением отсутствия индукционных явлений при диссоциации газогидрата фреона-12 на переохлажденную воду и газ в данном случае является равенство в пределах погрешности эксперимента, давлений диссоциации P_d и равновесных давлений P_{eq2} , полученных в рамках одного и того же эксперимента. Отметим, что для получения значений P_{eq2} давление газа понижали на $2 \div 5$ кПа после регистрации момента начала диссоциации, создавая тем самым условия для самопроизвольного перехода газогидрата в состояние равновесия. Так как $P_{eq2} = P_d$, поэтому экспериментальные точки, соответствующие результатам определения параметров фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» на рис. 3 отдельным знаком не отмечены.

Следует отметить, что по причине отсутствия индукционных явлений, предшествующих процессу диссоциации газового гидрата на переохлажденную воду и газ, данный процесс подобен процессу плавления твердого тела. По всей видимости, он начинается с поверхности исследуемого образца газогидрата

фреона-12, т. к. характеризуется, по сравнению с распадом газогидрата на лед и газ, низкой скоростью диссоциации при прочих равных условиях.

Полученные в данной работе результаты исследований индукционного эффекта позволяют скорректировать методику определения параметров равновесия исследуемых газогидратных систем «лед — гидрат — газ» и «вода (переохлажденная вода) — гидрат — газ». В частности, из полученных результатов следует, что параметры диссоциации газогидрата на лед и газ нельзя использовать в качестве равновесных параметров, т. к. $P_{eq1} > P_d$. В данном случае после фиксации момента начала диссоциации газогидрата на лед и газ, по нашим оценкам, требуется не менее 30 мин для установления равновесных условий в образце.

В свою очередь, отсутствие индукционного эффекта при диссоциации газогидрата фреона-12 на переохлажденную воду и газ позволяет значительно сократить время эксперимента, определяя значение P_{eq2} непосредственно в момент начала диссоциации газогидрата. При этом, в частности, появляется реальная возможность продолжить линию фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ» в область более низких температур и тем самым расширить доступную для эксперимента область метастабильных состояний.

Заключение

В данной работе с помощью ДТА метода исследованы особенности диссоциации газогидрата фреона-12 при наличии в исследуемых образцах не перешедшей в газовый гидрат воды, находящейся в различных фазовых состояниях. По результатам ДТА экспериментов установлено, что:

1. Диссоциации газогидрата фреона-12 на лед и газ не наблюдается непосредственно при пересечении линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ»: начало диссоциации исследуемого газогидрата отмечается при давлениях, меньших соответствующих давлений равновесия «лед — гидрат — газ».
2. В ДТА экспериментах отмечен индукционный эффект, проявляемый в задержке начала диссоциации исследуемого газогидрата на лед и газ при давлениях ниже линии фазового равновесия «лед — гидрат — газ»:
 - а) величина давления начала диссоциации P_d газогидрата зависит от скорости понижения давления газа: чем выше эта скорость, тем больше глубина захода $\Delta P = P_{eq1} - P_d$ в область неустойчивости газогидрата;
 - б) при данной температуре образца временная задержка начала диссоциации газогидрата $\tau_{ж}$ на лед и газ уменьшается по мере углубления по давлению в область неустойчивости газогидрата фреона-12.
3. При наличии в образце газогидрата непрореагировавшей воды, находящейся в жидком состоянии, индукционный эффект, связанный с задержкой начала диссоциации, отсутствует. В данном случае диссоциация газогидрата с образованием воды и газа начинается непосредственно при пересечении линии фазового равновесия «переохлажденная вода — гидрат — газ».

В дальнейшем планируются исследования особенностей диссоциации газогидратов структуры КС-I и КС-II различных газов как в режиме понижения давления газа с постоянной скоростью в изотермических условиях, так и в режиме повышения температуры образца с постоянной скоростью в изобарических условиях. В последнем случае появляется возможность анализировать обнаруженный индукционный эффект еще и с энергетической точки зрения, что в конечном итоге позволит определиться с его механизмом. Проявление данного эффекта у других газогидратов будет свидетельствовать о единой природе индукционного эффекта применительно к распаду газогидрата на лед и газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Власов В. А. Изучение метастабильного равновесия переохлажденная вода — газовый гидрат — газ методом импульсного ЯМР / В. А. Власов, А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1814-1818.
3. Власов В. А. Гидратообразование при термоциклировании образцов дисперсного льда по данным метода ядерного магнитного резонанса / В. А. Власов, А. Г. Заводовский, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников, А. В. Ширшова, Л. А. Пульдас, М. Ю. Данько // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 7. С. 73-81.
4. Власов В. А. Исследование метастабильных состояний газовых гидратов фреона-12 методом ДТА / В. А. Власов, А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов // Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Якутск, 24-28 августа 2011 г. С. 36-40.
5. Власов В. А. Образование переохлажденной воды при диссоциации газовых гидратов по данным метода ядерного магнитного резонанса / В. А. Власов, А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников // Криосфера Земли. 2011. № 4. С. 83-85.
6. Заводовский А. Г. Кинетика роста газогидрата фреона-12 при термоциклировании образца / А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 5. С. 55-62.
7. Заводовский А. Г. Распад метастабильных гидратов в результате кристаллизации переохлажденной воды / А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников, А. Н. Нестеров, В. П. Щипанов // Материалы Международной конференции «Криология Земли: XXI век». Сентябрь 29 — Октябрь 3. 2013. Россия, Пущино. С. 155-156.
8. Заводовский А. Г. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12 / А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1845-1850.
9. Истомин В. А. Модели процессов разложения газовых гидратов / В. А. Истомин, В. Г. Квон // Газовая промышленность. 2008. № 8. С. 78-82.

10. Истомин В. А. Особенности кинетики разложения и экология газогидратов / В. А. Истомин, В. Г. Квон, П. М. Роджерс // Газовая промышленность. Спецвыпуск № 619. Экология в газовой промышленности. 2008. С. 41-47.
11. Истомин В. А. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К / В. А. Истомин, А. Н. Нестеров, Е. М. Чувиллин, В. Г. Квон, А. М. Решетников // Газохимия. 2008. № 1. С. 30-44.
12. Истомин В. А. Эффект самоконсервации газовых гидратов / В. А. Истомин, В. С. Якушев, Н. А. Махонина, В. Г. Квон, Е. М. Чувиллин // Газовая промышленность. Спецвыпуск «Газовые гидраты». 2006. С. 36-46.
13. Мельников В. П. Диссоциация газовых гидратов, полученных из метана и «сухой воды», при температуре ниже 273 К / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 2. С. 184-188.
14. Мельников В. П. Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов пропана при $T < 270$ К. / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. 2007. Т. 417. № 2. С. 217-220.
15. Якушев В. С. Особенности существования газовых гидратов в породах при отрицательных температурах / В. С. Якушев, В. А. Истомин // Геохимия. 1990. № 6. С. 899-903.
16. Horiguchi K. Completion of Natural Gas Hydrate (NGH) Overland Transportation Demo Project / K. Horiguchi, S. Watanabe, H. Moriya, S. Nakai // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
17. Madygulov M. Sh. Study of Gas Hydrate Metastability and its Decay for Hydrate Samples Containing Unreacted Supercooled Liquid Water below the Ice Melting Point Using Pulse NMR / M. Sh. Madygulov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Vlasov, A. G. Zavadovsky // Chemical Engineering Science. 2015. Vol. 137. Pp. 287-292.
18. Melnikov V. P. Metastable States during Dissociation of Carbon Dioxide Hydrates below 273 K / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Istomin // Chemical Engineering Science. 2011. Vol. 66. Pp. 73-77.
19. Melnikov V. P. Stability and Growth of Gas Hydrates below the Ice-Hydrate-Gas Equilibrium Line on the P-T Phase Diagram / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Istomin, V. G. Kwon // Chemical Engineering Science. 2010. Vol. 65 (2). Pp. 906-914.
20. Melnikov V. P. Evidence of Liquid Water Formation during Methane Hydrates Dissociation below the Ice Point / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, A. G. Zavadovsky // Chemical Engineering Science. 2009. Vol. 64 (6). Pp. 1160-1166.
21. Ohno H. Dissociation Behavior of C_2H_6 Hydrate at Temperatures below the Ice Point: Melting to Liquid Water Followed by Ice Nucleation / H. Ohno, I. Oyabu, Y. Iizuka, T. Hondoh, H. Narita, J. Nagao // Journal of Physical Chemistry A. 2011. Vol. 115. Pp. 8889-8894.
22. Stern L. A. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm / L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham // Journal of Physical Chemistry B. 2001. Vol. 105. Pp. 1756-1762.

Aleksey G. ZAVODOVSKY¹
Marat Sh. MADYGULOV²
Vladimir P. SHCHIPANOV³

INDUCTION PHENOMENA AT THE DISSOCIATION OF GAS HYDRATE FREON-12*

¹ Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher,
Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Center
of the Siberian Branch of the RAS
zag-2-57@yandex.ru

² Junior Researcher, Earth Cryosphere Institute,
Tyumen Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS
marat747@gmail.com

³ Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Department of General and Physical Chemistry,
Tyumen Industrial University

Abstract

This paper presents the results of differential thermal analysis (DTA) studies of the dissociation of Freon-12 gas hydrate on ice, supercooled water, and gas at temperature below 273 K. The experiments involved two types of samples, which differed by state phase of the water that had not transformed into the gas hydrate. Due to the specificity of the experiments with the DTA method, the phase state of water in the samples of the gas hydrate was constantly monitored. The results show an induction effect related to the delay in the onset of dissociation of Freon-12 gas hydrate to ice and gas in the region of thermodynamic parameters located on the phase P - T diagram below the “ice-hydrate-gas” phase equilibrium line.

* The work is commissioned by the government and accomplished according to the Research Plan of the Tyumen Scientific and Technical Center of the SB RAS for 2018-2020, the protocol no 2 from 8 December 2017. Priority direction IX.135. Program IX.135.2 Draft: IX.135.2.3. Mechanisms and kinetics of hydrate formation of gases in bulk phases and porous media.

Citation: Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Shchipanov V. P. 2018. “Induction Phenomena at the Dissociation of Gas Hydrate Freon-12”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no 1, pp. 23-38.
DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38

It was established that, in the presence of unreacted ice in the samples under study, Freon-12 gas hydrate decomposes at pressures significantly lower than the corresponding equilibrium pressures in the “ice-hydrate-gas” system. In the presence of unreacted ice in the samples, Freon-12 gas hydrate decomposes at pressures significantly lower than the corresponding equilibrium pressures in the ice-hydrate-gas system. The experiment results show that the case pressure of the gas hydrate’s dissociation onset depends on rate lower in gas pressure: the higher this rate, the greater the depth of approach to pressure in the area instability of the gas hydrate. Moreover, at this temperature of sample, delay time of the onset of dissociation of the gas hydrate to ice and gas decreases as the pressure deepens into the area of instability of Freon-12 gas hydrate. In the presence of liquid water in the sample, dissociation of the gas hydrate on the water and gas starts at the moment crossing by the metastable equilibrium line “supercooled water-hydrate-gas”. The induction effect (found in this study) allows to correct the methodology for determining the equilibrium line ice-hydrate-gas and water-hydrate-gas.

Keywords

DTA, gas hydrates, induction phenomena, supercooled water, ice, metastable states, dissociation, equilibrium states.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38

REFERENCES

1. Byk S. Sh., Makogon Yu. F., Fomina V. I. 1980. *Gazovye gidraty* [Gas Hydrates]. Moscow: Khimiya.
2. Vlasov V. A., Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M. 2013. “Izuchenie metastabil’nogo ravnovesiya pereokhlazhdennaya voda–gazovyy gidrat–gaz metodom impul’snogo YaMR” [Study of Metastable Equilibrium of Supercooled Water-Gas Hydrate-Gas by Pulsed NMR]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, vol. 87, no 11, pp. 1814-1818.
3. Vlasov V. A., Zavodovsky A. G., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Shirshova A. V., Poldas L. A., Danko M. Yu. 2011. “Gidratoobrazovanie pri termotsiklirovanii obraztsov dispersnogo l’da po dannym metoda yadernogo magnitnogo rezonansa” [Gas Hydrates Formation at Temperature Cycling the Samples of Dispersed Ice According to the Method of the Nuclear Magnetic Resonance]. *Vestnik TGU*, no 7, pp. 73-81.
4. Vlasov V. A., Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh. 2011. “Issledovanie metastabil’nykh sostoyaniy gazovykh gidratov freona-12 metodom DTA” [Investigation of Metastable States of Freon-12 Gas Hydrates by the DTA Method]. *Proceedings of the All-Russian Conference “Teoreticheskie i prakticheskie aspekty issledovaniy prirodnykh i iskusstvennykh gazovykh gidratov”* [Theoretical and Practical Aspects of Studying Natural and Artificial Gas Hydrates] (Yakutsk, 24-28 August), pp. 36-40.
5. Vlasov V. A., Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Reshetnikov A. M. 2011. “Obrazovanie pereokhlazhdennoy vody pri dissotsiatsii gazovykh gidratov po dannym metoda yadernogo magnitnogo rezonansa” [The Formation of Supercooled Water during

- the Dissociation of Gas Hydrates according To the Method of Nuclear Magnetic Resonance]. *Kriosfera Zemli*, no 4, pp. 83-85.
6. Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Reshetnikov A. M. 2017. "Kinetika rosta gazogidrata freona-12 pri termotsiklirovanii obraztsa" [Kinetics of Growth of Freon-12 Gas Hydrate during Thermal Cycling of a Sample]. *Kriosfera Zemli*, vol. 21, no 5, pp. 55-62.
 7. Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Reshetnikov A. M., Nesterov A. N., Shchipanov V. P. 2013. "Raspad metastabil'nykh gidratov v rezul'tate kristallizatsii pereokhlazhdennoy vody" [The Decay of Metastable Hydrates As A Result Of the Crystallization of Supercooled Water]. Proceedings of the International Conference "Kriologiya Zemli: XXI vek" [Earth Cryology: 21st Century] (Pushchino, Russia, 29 September — 3 October), pp. 155-156.
 8. Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Reshetnikov A. M. 2015. "Ravnovesnye usloviya i oblast' metastabil'nykh sostoyaniy gazogidrata freona-12" [Equilibrium Conditions and the Region of Metastable States of Freon-12 Gas Hydrate]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, vol. 89, no 12, pp. 1845-1850.
 9. Istomin V. A., Kwon V. G. 2008. "Modeli protsessov razlozheniya gazovykh gidratov" [Models of Gas Hydrate Decomposition Processes]. *Gazovaya promyshlennost'*, no 8, pp. 78-82.
 10. Istomin V. A., Kwon V. G., Rodzhers P. M. 2008. "Osobennosti kinetiki razlozheniya i ekologiya gazogidratov" [Peculiarities of the Decomposition Kinetics and the Ecology of Gas Hydrates]. *Gazovaya promyshlennost'*, special issue no 619. *Ekologiya v gazovoy promyshlennosti*, pp. 41-47.
 11. Istomin V. A., Nesterov A. N., Chuvilin E. M., Kwon V. G., Reshetnikov A. M. 2008. "Razlozhenie gidratov razlichnykh gazov pri temperaturakh nizhe 273 K" [Degradation of Hydrates of Various Gases at Temperatures below 273 K]. *Gazokhimiya*, no 1, pp. 30-44.
 12. Istomin V. A., Yakushev V. S., Makhonina N. A., Kwon V. G., Chuvilin E. M. 2006. "Effekt samokonservatsii gazovykh gidratov" [A Self-Conservation Effect of Gas Hydrates]. *Gazovaya promyshlennost'*, special issue "Gazovye gidraty" [Gas Hydrates], pp. 36-46.
 13. Melnikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. 2015. "Dissotsiatsiya gazovykh gidratov, poluchennykh iz metana i 'sukhoi vody', pri temperature nizhe 273 K" [Dissociation of Gas Hydrates Obtained from Methane and "Dry Water at Temperatures below 273 K]. *Doklady Akademii nauk*, vol. 461, no 2, pp. 184-188.
 14. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M. 2007. "Obrazovanie pereokhlazhdennoy vody pri dissotsiatsii gidratov propana pri $T < 270$ K" [The Formation of Supercooled Water during the Dissociation of Propane Hydrates at $T < 270$ K]. *Doklady Akademii nauk*, vol. 417, no 2, pp. 217-220.
 15. Yakushev V. S., Istomin V. A. 1990. "Osobennosti sushchestvovaniya gazovykh gidratov v porodakh pri otritsatel'nykh temperaturakh" [Peculiarities of the Existence of Gas Hydrates in Rocks at Negative Temperatures]. *Geokhimiya*, no 6, pp. 899-903.
 16. Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S. 2011. "Completion of Natural Gas Hydrate (NGH) Overland Transportation Demo Project". Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates — ICGH 2011 (Edinburgh, Scotland, UK, 17-21 July).

17. Madygulov M. Sh., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Vlasov V. A., Zavodovsky A. G. 2015. "Study of Gas Hydrate Metastability and its Decay for Hydrate Samples Containing Unreacted Supercooled Liquid Water below the Ice Melting Point Using Pulse NMR". *Chemical Engineering Science*, vol. 137, pp. 287-292.
18. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Istomin V. A. 2011. "Metastable States during Dissociation of Carbon Dioxide Hydrates below 273 K". *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 73-77.
19. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Istomin V. A., Kwon V. G. 2010. "Stability and Growth of Gas Hydrates below the Ice-Hydrate-Gas Equilibrium Line on the P-T Phase Diagram". *Chemical Engineering Science*, vol. 65 (2), pp. 906-914.
20. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Zavodovsky A. G. 2009. "Evidence of Liquid Water Formation during Methane Hydrates Dissociation below the Ice Point". *Chemical Engineering Science*, vol. 64 (6), pp. 1160-1166.
21. Ohno H., Oyabu I., Iizuka Y., Hondoh T., Narita H., Nagao J. 2011. "Dissociation Behavior of C₂H₆ Hydrate at Temperatures below the Ice Point: Melting to Liquid Water Followed by Ice Nucleation". *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 8889-8894.
22. Stern L. A., Circone S., Kirby S. H., Durham W. B. 2001. "Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm". *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 1756-1762.