

© В.А. ВЛАСОВ, А.Г. ЗАВОДОВСКИЙ, А.Н. НЕСТЕРОВ,
А.М. РЕШЕТНИКОВ, А.В. ШИРШОВА, Л.А. ПУЛЬДАС, М.Ю. ДАНЬКО

nesterov@ikz.ru

УДК 538.9:548.51:537.635

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ОБРАЗЦОВ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА*

АННОТАЦИЯ. Методом ядерного магнитного резонанса показана динамика роста гидрата фреона-12, полученного на основе дисперсного льда при циклическом изменении его температуры. Выполнены оценки толщины и радиальной скорости роста газогидратной корки, образованной на поверхности ледяных частиц. Проанализированы условия получения образцов с максимальным степенью превращением воды в гидрат. Экспериментально подтвержден многостадийный механизм образования газогидрата.

SUMMARY. The article describes the method of a nuclear magnetic resonance dynamics of growth of hydrate of the freon-12, obtained on the basis of a disperse ice at cyclic change of its temperature. Estimations of thickness and radial growth rate of a gas hydrate scale, formed on a surface of ice particles are executed. Conditions of samples obtaining with maximal degree of water transformation into hydrate are analyzed. The multiphase mechanism of formation of hydrate is experimentally confirmed.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Кинетика, дисперсный лед, газогидрат, ЯМР, кристаллизация.

KEY WORDS. Kinetics, dispersed ice, gas hydrate, NMR, crystallization.

Эффективность использования газогидратных технологий для утилизации техногенных и попутных нефтяных газов [1-3] во многом определяется возможностью получения на их основе образцов с максимальной степенью превращения воды (льда) в гидрат. Из существующих способов синтеза газовых гидратов [4] в этом отношении перспективна методика термоциклирования замороженных капель воды (снега) в атмосфере гидратообразующего газа при переводе их через точку плавления льда [5]. Оптимизация данной методики, применительно к конкретному гидратообразующему газу, возможна основе фундаментальных исследований кинетики роста гидрата. Это, в свою очередь, предполагает получение оперативной информации о количестве не перешедшей в гидрат жидкой фазы воды. В данной работе для этой цели предложен метод ЯМР, который активно используется для изучения газогидратов [6], [7] и, в частности, способен разделять сигнал от жидкой фазы воды и льда [8].

Экспериментальная установка. Для определения массы непрореагировавшей воды (жидкой фазы воды) в процессе роста газогидрата применен импульсный ^1H -ЯМР релаксометр Minispec — mq фирмы Bruker с резонансной частотой на ядрах водорода 19,65 МГц.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-05-00270), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта № 62 СО РАН.

Для проведения совокупности Р-Т-ЯМР-измерений данный релаксометр, оснащенный системой регулирования и стабилизации температуры образца, дополнен компрессионным блоком (КБ), позволяющим создавать необходимое давление газа над образцом (рис. 1). Он включает в себя цифровой манометр ДМ5002Г с точностью измерения давления 0,1 кПа, баллон с жидким фреоном марки R-12, вакуумный насос 2FY-1В, соединительные шланги и краны. При проверке КБ установлено, что стандартная ЯМР пробирка с внешним диаметром 10 мм выдерживает давление до 250 кПа в течение длительного времени.

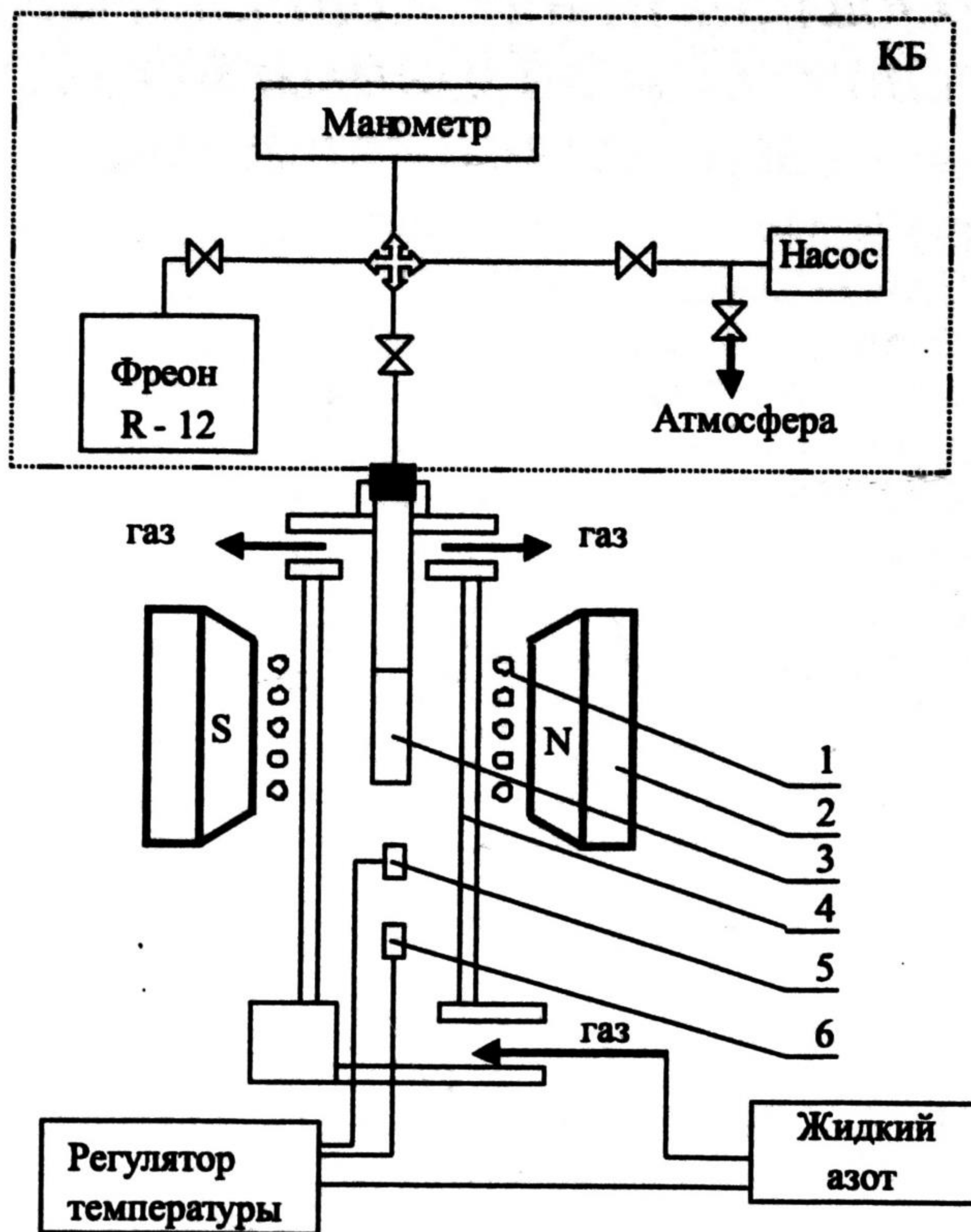


Рис. 1. Принципиальная блок-схема экспериментальной установки. 1 — РЧ катушка ЯМР-датчика; 2 — магнит; 3 — пробирка с образцом; 4 — теплоизолятор; 5 — датчик температуры; 6 — нагреватель

С целью получения в исследуемом образце температур, отличных от комнатной температуры, пробирку с образцом (3) обдували стабилизированным потоком газа, полученным при испарении жидкого азота в сосуде Дьюара. Необходимая температура потока задавалась и поддерживалась постоянной авторегулятором температуры BVT 3000 с точностью не хуже чем 0,2 °С в течение 8 часов. Температуру образца оценивали по термодатчику (5), расположенному на 3 см ниже дна пробирки. Термодатчик предварительно калибровали при фиксированных параметрах потока азота с помощью медь-константановой термопары, помещенной в центр образца.

Скорость потока задавалась и поддерживалась постоянной авторегулятором температуры BVT 3000, который также контролировал величину и стабильность мощности испарителя, находящегося внутри сосуда Дьюара. Установлено, что при скоростях охлаждения (нагрева) $\leq 0,5$ К/мин градиент температуры в исследуемых образцах не превышал 0,25 К/см.

Объект исследования. В качестве объекта исследования, позволяющего работать в доступной для имеющейся экспериментальной установки области температур и давлений, использованы образцы газогидрата на основе фреона-12 (CCl_2F_2). Более того, в молекуле фреона-12 отсутствуют атомы водорода, что упрощает ЯМР-анализ и дает возможность регистрации в эксперименте полезного сигнала только от молекул воды, находящейся в различных фазовых состояниях (жидкая вода, лед), а также молекул воды в структуре гидрата.

При приготовлении образцов гидрата в качестве исходных веществ использовались дистиллированная вода и технический фреон-12. Для эффективности гидратообразования образцы готовили на основе молотого льда с характерным размером частиц ~ 400 мкм. В последующем использовали циклический режим изменения температуры образцов [5] в интервале от -10 °С до $+3$ °С. Данная процедура позволяла получать мелкодисперсную систему, состоящую из совокупности большого числа соприкасающихся газогидратных частиц фреона-12 с ядром из непрореагировавшего льда или воды в зависимости от текущей температуры образца в процессе его термоциклирования (рис. 2).

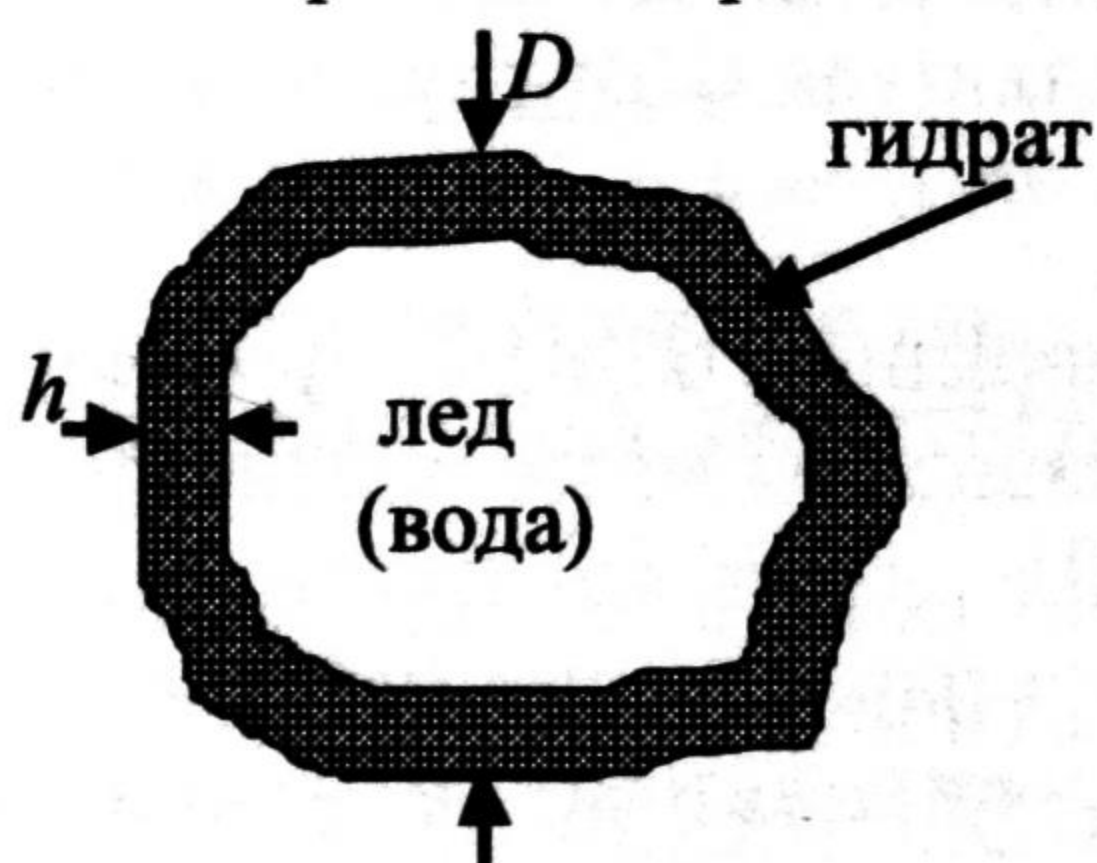


Рис. 2. Модель газогидратной частицы.

D — характерный размер, h — толщина гидратной корки

Методика измерений. В основу экспресс-методики определения массы жидкой фазы воды в данной работе положены амплитудные ЯМР-измерения сигнала свободной индукции (ССИ) после воздействия на образец 90° — импульса [9]. С целью оптимизации методики измерений предварительно определены характерные времена T_2^* спада ССИ для объемных образцов жидкой фазы воды, льда и газогидрата. Получено, что в интервале температур от -10 °С до 3 °С для используемых образцов фреонгидрата время $T_{2г}^* \sim 7$ мкс, а для жидкой фазы воды характерное время $T_{2в}^*$ спада ССИ составляет $1,5$ мс, что более чем на два порядка превышает время релаксации $T_{2г}^*$. В свою очередь, ССИ исследуемых образцов льда в интервале температур от -10 °С до 0 °С спадает в магнитном поле используемого ЯМР релаксометра с характерным временем $T_{2л}^* \sim 10$ мкс.

Анализируя результаты работ [8], [10], [11] и учитывая что $T_{2л}^*, T_{2г}^* \ll T_{2в}^*$ для селективного выделения сигнала ЯМР только от жидкой фазы воды было предложено определять амплитуду A_m спада сигнала свободной индукции спустя время $t_s = 70$ мкс после воздействия на образец 90° -го импульса. Согласно нашим расчетам, по истечении этого времени сигнал ЯМР ото льда и газогидрата становится практически равным нулю и в эксперименте должна регистрироваться соответствующая амплитуда ССИ только от жидкой фазы воды (рис. 3). Отметим, что достоверность заявленной методики ЯМР измерений была неоднократно проверена на ряде модельных систем: вода + пластмасса, вода + полимер и т. д.

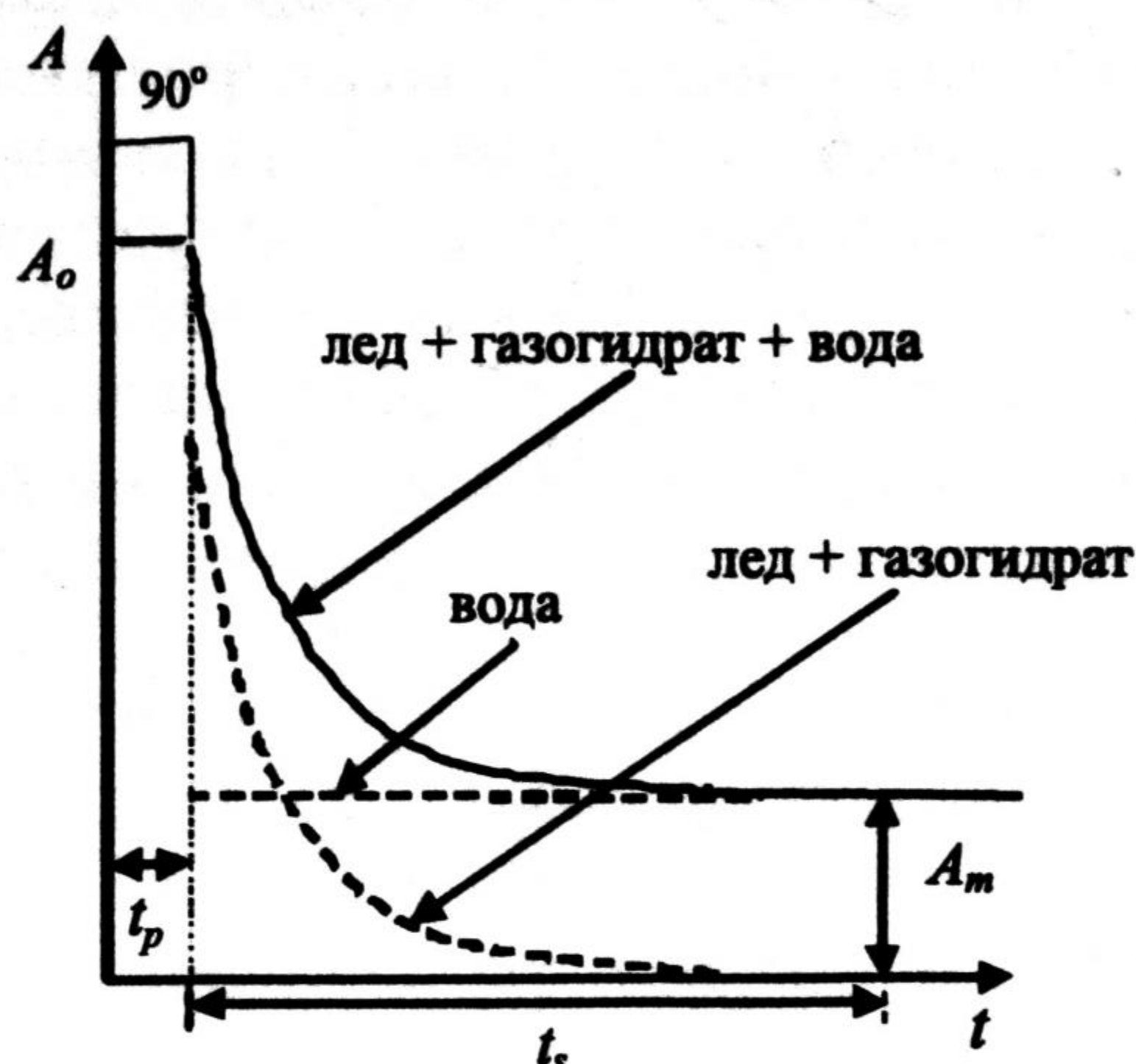


Рис. 3. Начальный участок спада сигнала свободной индукции в системе лед-газогидрат-вода. Штриховая линия — результаты расчета. A_0 — начальная амплитуда ССИ; A_m — амплитуда ССИ спустя время t_s после воздействия на образец 90° -го импульса; t_p — длительность импульса

Проведению ЯМР измерений в образцах фреонгидрата-12 предшествовала калибровка амплитуды A_m по известной массе жидкой фазы воды при различных коэффициентах усиления Gain. Для этого использовались эталонные образцы с близкими магнитно-релаксационными параметрами (водные растворы соли CuSO_4).

Основные экспериментальные результаты и их анализ. Кинетические исследования роста гидрата проводили при использовании циклического режима изменения температуры образцов в интервале $[-10, +3]^\circ\text{C}$ и давлении фреона-12 порядка 150 кПа.

На начальном этапе получения образца газогидрата предварительно охлажденную стеклянную пробирку заполняли молотым льдом со средним размером частиц ~ 400 мкм. Высота заполнения не превышала 10 мм. После помещения пробирки в измерительную ячейку ЯМР-релаксометра с температурой потока газообразного азота в области образца -10°C производили непродолжительное вакуумирование системы и последующий напуск фреона-12 до давления 150 кПа.

При температуре -10°C и давлении ~ 150 кПа образец выдерживали не менее одного часа. В последующем его нагревали до температуры $+3^\circ\text{C}$ со скоростью $0,5$ К/мин. При этом через каждые 30 с измеряли амплитуду A_m ССИ и периодически компенсировали понижение давления фреона над образцом, связанное с ростом газогидрата. Нами получено, что при температуре -10°C ЯМР сигнал от воды равнялся нулю даже при очень большом усилении (Gain=96), что говорит об отсутствии жидкой фазы воды при данных условиях эксперимента. Отметим, что в этом случае часть воды находилась в состоянии льда, а другая часть, с учетом имеющихся данных по уменьшению давления, была включена в структуру газогидрата.

При переходе через 0°C появление жидкой фазы воды отмечалось заметным увеличением амплитуды A_m . Однако при этом, наряду с ростом количества непрореагировавшей воды в процессе плавления льда, находящегося под коркой газогидрата, имело место гидратообразование, приво-

дующее к ее уменьшению. Доминирование этого процесса по истечении некоторого времени заметно уменьшало регистрируемую амплитуду ССИ (рис. 4.). Отметим, что факт наличия процесса гидратообразования и активность его протекания оценивались также по динамике уменьшения давления фреона над образцом.

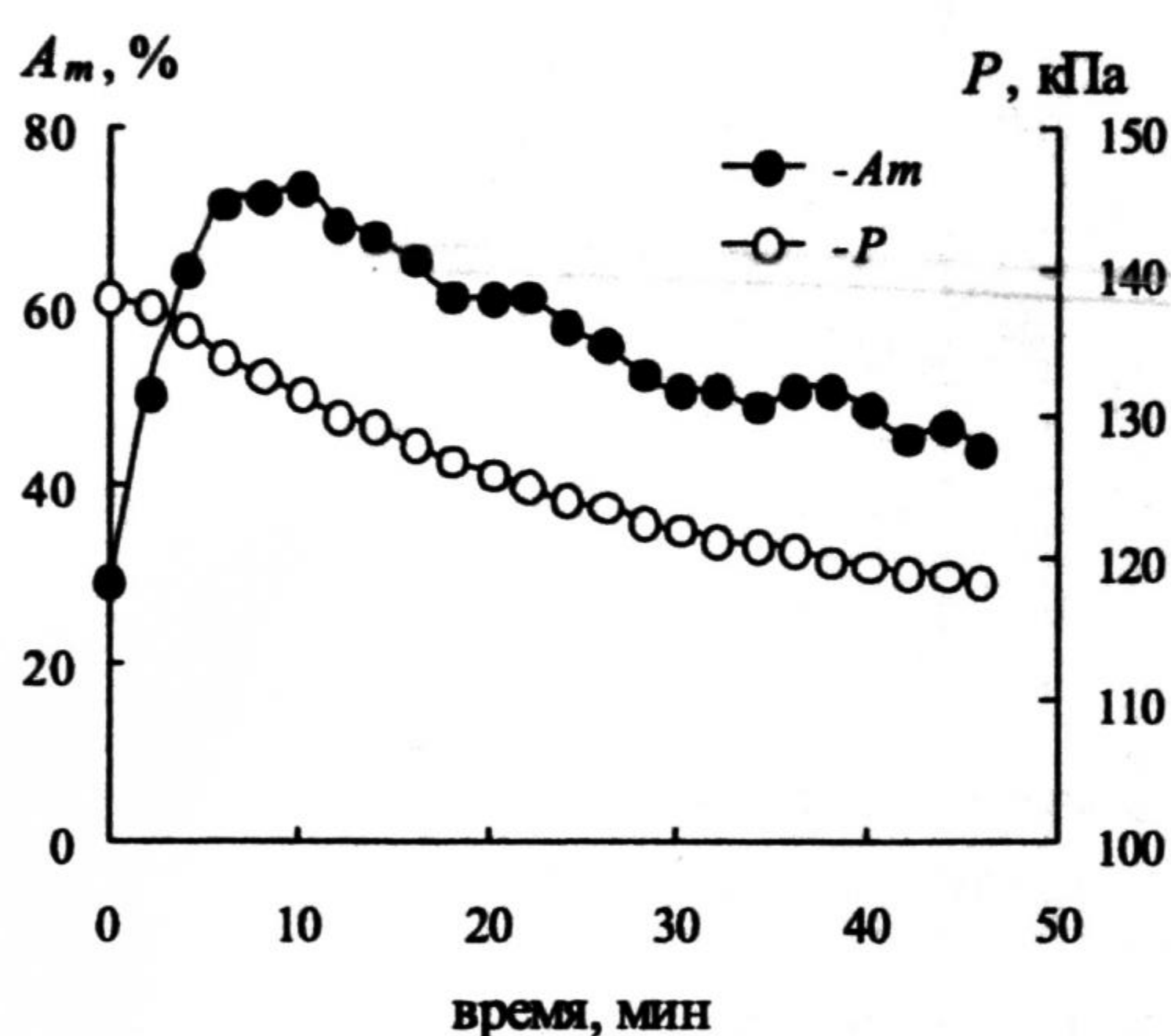


Рис. 4. Динамика изменений регистрируемой амплитуды ССИ и давления фреона-12 над исследуемым образцом гидрата при температуре +3 °С. Gain = 72

Время выдерживания образца при температуре +3 °С в большинстве случаев не превышало 30 минут, т.к. экспериментально было установлено, что этого времени более чем достаточно для плавления непрореагировавшего льда в исследуемых образцах. После завершения процедуры плавления льда по измеренному значению A_m определяли массу непрореагировавшей воды m и рассчитывали степень гидратообразования образца P_r по формуле:

$$P_r = (m_0 - m) / m_0 \cdot 100\% \quad (1)$$

где m_0 — исходная масса воды.

На данном этапе степень гидратообразования получаемых образцов не превышала 50%. Дальнейшего увеличения величины P_r достигали путем изменения температуры образца со скоростью 0,5 К/мин от +3 до -10 °С и обратно с обязательной периодической дозаправкой системы фреоном до указанного выше давления. Время выдерживания образца при температуре -10 °С составляло 10 минут. При этом, как правило, сигнал ЯМР от жидкой фазы воды отсутствовал.

В процессе понижения температуры исследуемых образцов получена динамика изменения массы воды, характерный вид которой представлен на рис. 5. Считаем, что наблюдаемое в интервале температур [+3; -5,8] °С уменьшение массы воды практически с постоянной скоростью преимущественно связано с ростом газогидрата, и, соответственно, с увеличением толщины газогидратной корки. Однако следует отметить, что при $t < 0$ °С, наряду с процессом гидратообразования, не исключена возможность появления локальных кристалликов льда в отдельных газогидратных частицах.

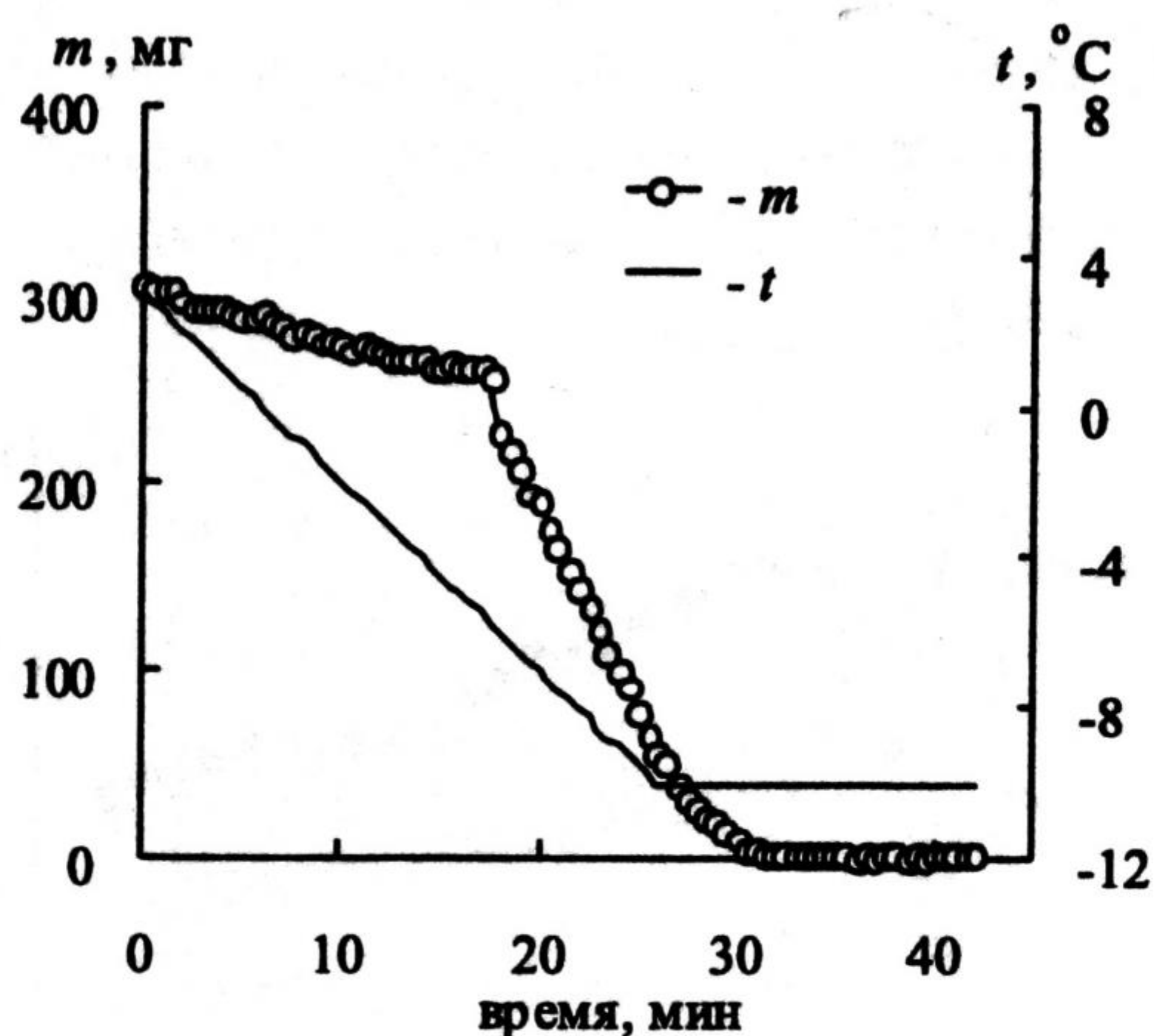


Рис. 5. Зависимость изменения массы жидкой фазы воды и температуры образца от времени эксперимента. Скорость охлаждения газогидрата 0,5 К/мин

При температурах ниже $-5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ в опыте отмечено заметное снижение потребления гидратообразующего газа. Поэтому наблюдаемое резкое уменьшение массы воды связываем с ее кристаллизацией практически во всех газогидратных частицах. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в среднем через 30 минут после начала охлаждения жидкая фаза воды практически не регистрируется. После выдерживания образца в течение 10 минут при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ его нагревали со скоростью 0,5 К/мин до температуры $+3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и неоднократно повторяли процедуры, описанные выше.

На рис. 6 наряду с основными экспериментальными результатами по изменению степени гидратообразования исследуемого образца с увеличением числа циклов представлены также результаты расчета толщины газогидратной корки h в предположении сфероидальности имеющихся газогидратных частиц фреона-12 по формуле [12]:

$$h = \bar{R}(1 - \sqrt[3]{1 - P_r}), \quad (2)$$

где $\bar{R} = D/2$ — средний радиус частицы льда.

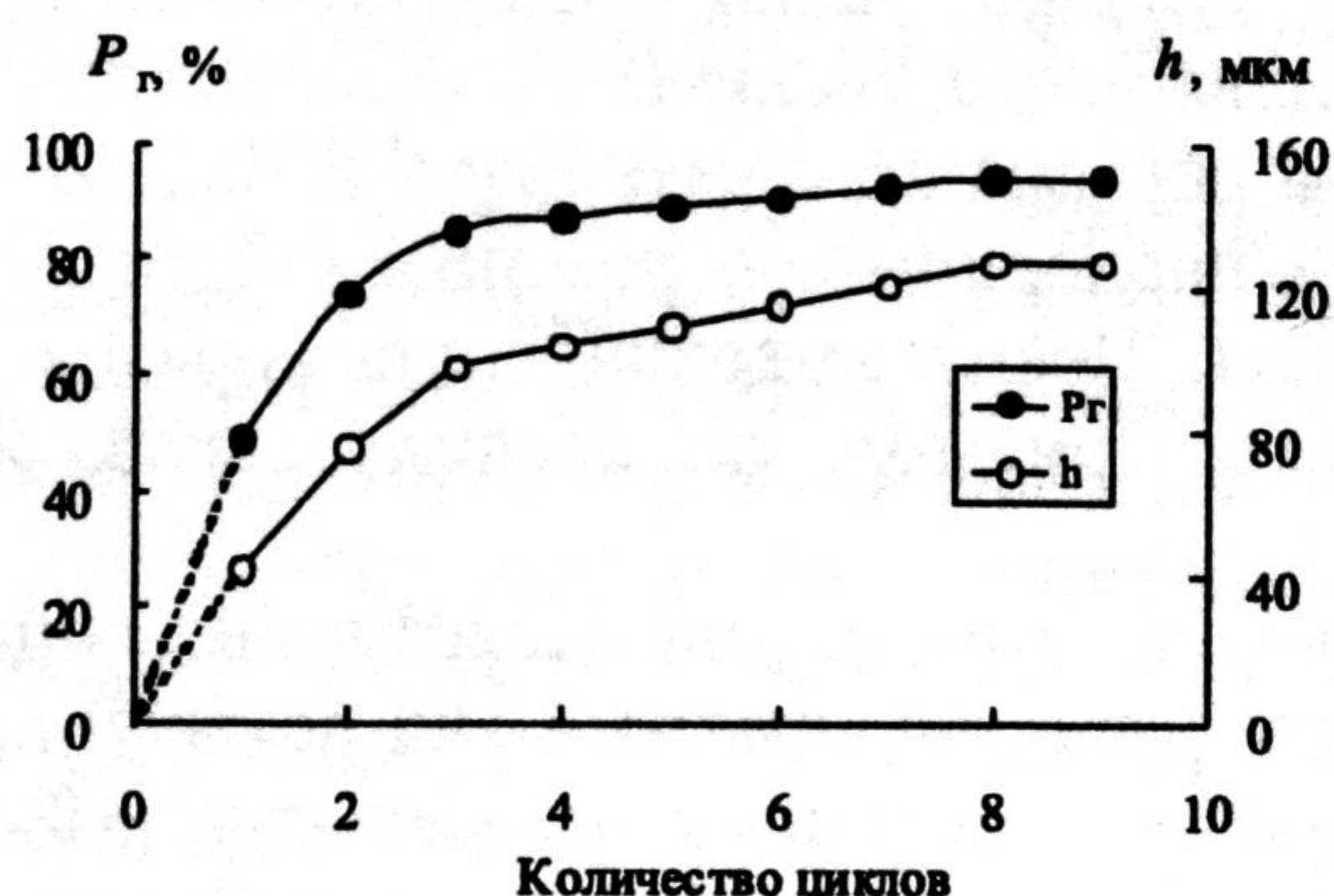


Рис. 6. Динамика роста степени гидратообразования P_r и расчетной толщины корки h фреонгидрата-12 с увеличением количества актов циклирования

Как следует из полученных результатов, увеличение числа циклов закономерно приводит к росту степени гидратообразования и соответственно толщины корки гидрата. Однако в среднем через 8 циклов устанавливается максимальное

количество газогидрата, массовая доля которого в серии проведенных экспериментов не превышала 94% от исходной массы воды m_0 . В этом случае при нагревании образца на $A_m(t)$ диаграмме отмечается, по сравнению с рис. 4, только рост жидкой фазы воды в результате плавления льда. В последующем амплитуда сигнала ЯМР выходит на постоянный уровень по причине отсутствия гидратообразования (рис. 7).

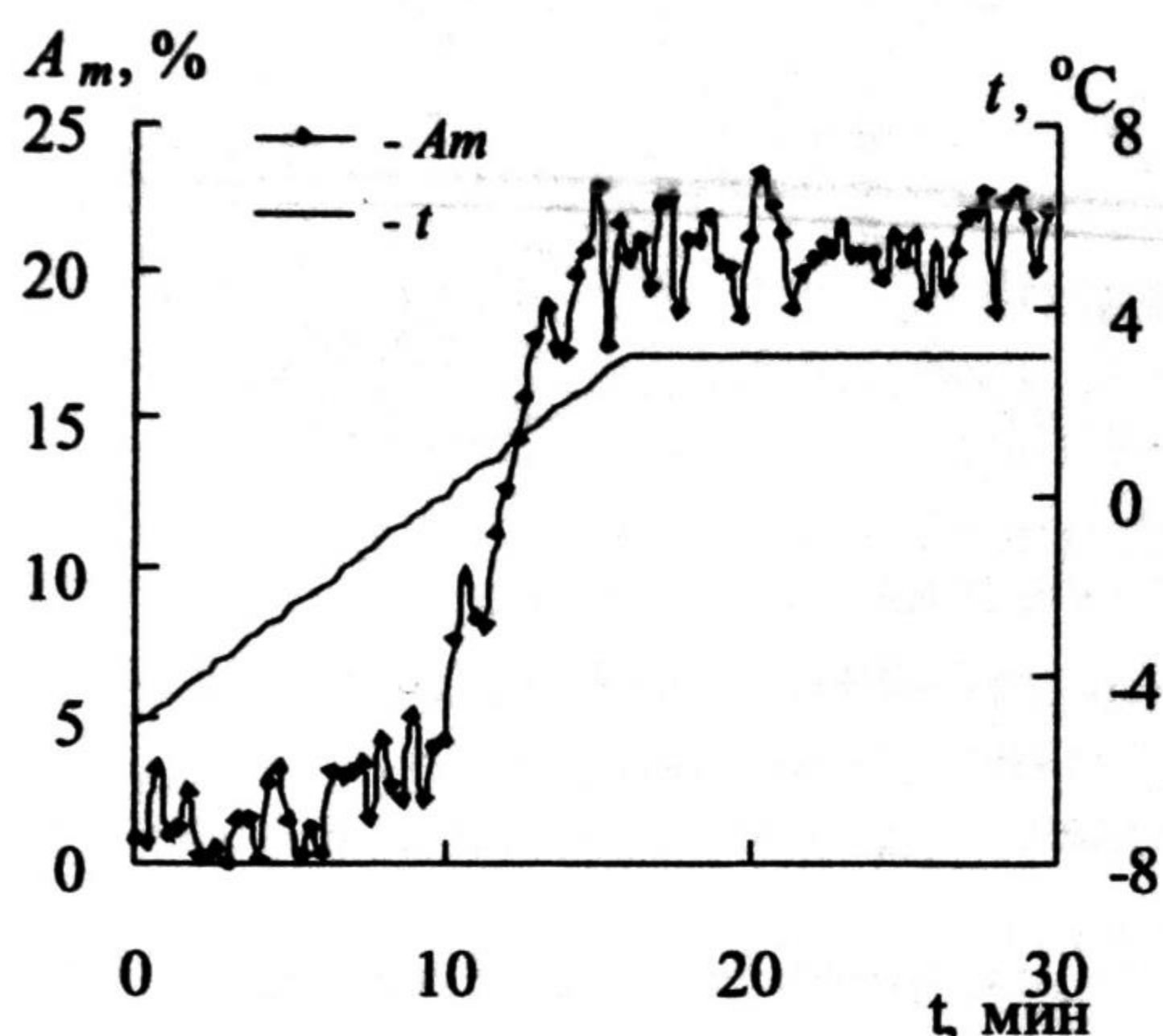


Рис. 7. Зависимость регистрируемой амплитуды ССИ и температуры образца от времени эксперимента на завершающем этапе 8-го цикла. Скорость нагрева 0,5 К/мин, давление фреона 156 кПа. Gain=84

По нашим оценкам, на момент начала охлаждения во втором цикле толщина корки гидрата составляла ~40 мкм. Затем, по мере уменьшения температуры образца, она нарастала, так же как и в последующих циклах, со средней скоростью 0,01 мкм/с. Отметим, что полученное значение радиальной скорости роста фреонгидрата-12 на два порядка меньше скорости движения фронта гидратообразования пропана по поверхности ледяных частиц при давлении и температуре, близким к термобарическим условиям проведения эксперимента в данной работе, и равным соответственно 200 кПа и -3 °C [13]. Вполне возможно, что отмеченное выше отличие линейных скоростей роста гидратов пропана и фреона-12 в первую очередь является следствием уменьшения проникающей способности гидратообразующего газа при наличии газогидратной корки [14].

Анализ совокупности приведенных на рис. 6 данных позволяет выделить три характерных области роста гидрата: интенсивный рост гидрата фреона-12 наблюдается до $h < 100$ мкм; при толщине корки гидрата от 100 до 125 мкм процесс гидратообразования заметно снижен и заметно выделяется постоянством скорости роста величины P_r ; при $h > 120$ мкм образование гидрата практически прекращается. Наличие наблюдаемых областей изменений P_r качественно согласуется с результатами работ [4], [14], где рассматривается многостадийный механизм образования гидрата (см. рис. 8): I — частичка льда покрывается газогидратной пленкой; II — происходит образование клатратной структуры, высвобождается часть молекул воды, за счет чего в структуре льда образуются пустоты, которые заполняет газ, а высвободившиеся молекулы воды диффундируют к поверхности частицы — идет интенсивное гидратообразование; III — образование гидратов начинает происходить внутри пористой структуры, при этом возникает запирающий слой, который препятствует проникновению газа извне

и диффузии молекул воды к поверхности, что в конечном итоге приводит к резкому уменьшению скорости роста газогидрата.

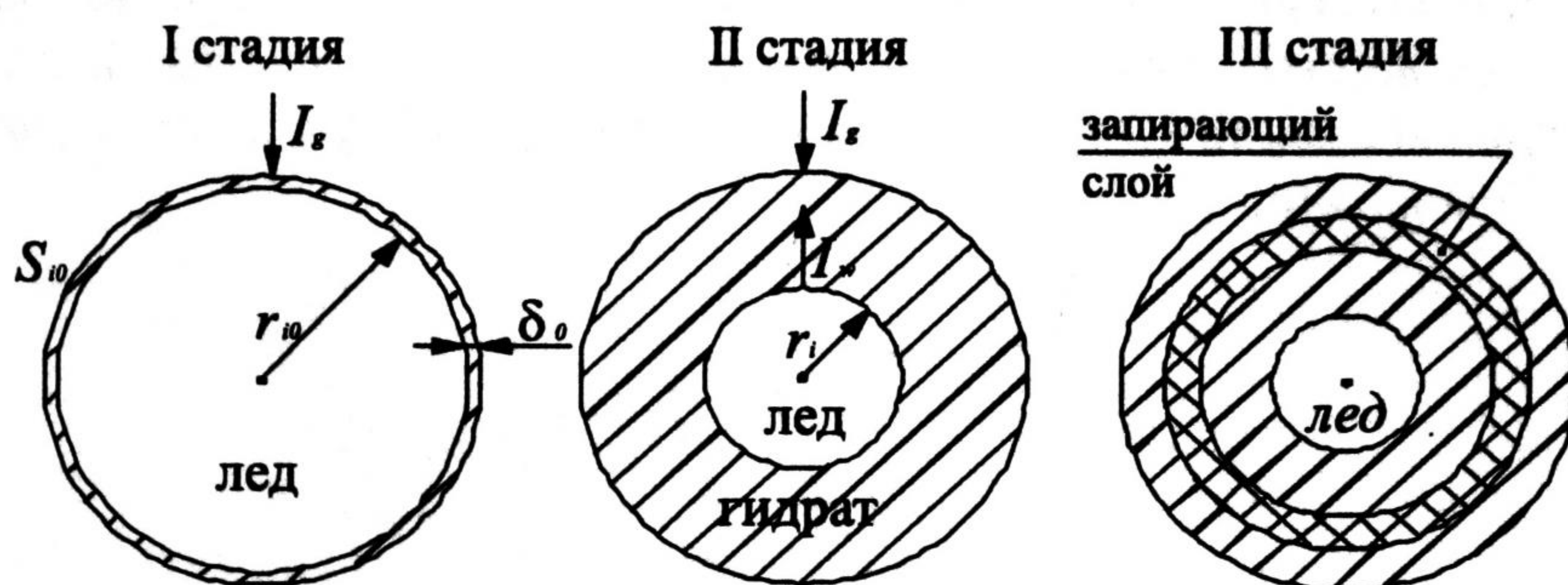


Рис. 8. Три стадии образования газогидрата. S_{i0} — первоначальная площадь поверхности частицы льда, r_{i0} — начальный радиус частицы льда, δ — толщина пленки гидрата, r_i — радиус ядра газогидратной частицы, I_g , I_w — диффузионные потоки молекул газа и молекул воды соответственно

В соответствии с применяемой технологией образования гидрата и возможностью регистрации амплитуды ЯМР-сигнала только от жидкой фазы воды в наших экспериментах удастся фиксировать стадии активного роста гидрата и формирование запирающего слоя вплоть до полной остановки гидратообразования. Более качественно отследить динамику изменения количества газогидрата на всех этапах его получения, включая и начальную стадию, в принципе возможно при селективном выделении ЯМР-сигнала от фреонгидрата-12. Один из путей реализации данной возможности — применение в экспериментах ЯМР-релаксометра, работающего на ядрах фтора или углерода. Использование же для этих целей многоимпульсных последовательностей, безусловно, позволит повысить уровень информативности о различных стадиях образования гидрата, но это не всегда оправдано при проведении кинетических исследований.

В заключение отметим, что при циклическом режиме получения газогидрата имеется возможность, при варьировании исходных параметров эксперимента, получать образцы со степенью гидратообразования, отличной от значений представленных в данной работе. В частности, при уменьшении среднего размера ледяных частиц до 150 мкм получали газогидрат с $P_r \approx 100\%$ в сходных термобарических условиях.

Выводы

1. Разработан и апробирован экспресс-метод определения степени гидратообразования (массовой доли непрореагировавшей воды), основанный на измерении амплитуды ЯМР-сигнала только от жидкой фазы воды.

2. Установлено, что технология термоциклирования газогидратных частиц, изготовленных на основе дисперсного льда, при определенных условиях позволяет получать образцы газогидрата с максимальной, вплоть до 100%, степенью превращения воды в гидрат.

3. Исследована динамика роста толщины корки газогидрата фреона-12, изначально образованной на поверхности частиц дисперсного льда. По результатам эксперимента оценена линейная скорость роста гидрата в радиальном направлении. Установлено, что наибольший рост гидрата наблюдается в течение

первых двух циклов. При достижении толщины газогидратной корки 100 мкм отмечено заметное снижение скорости роста гидрата, что может быть связано с появлением запирающего слоя, природа которого не совсем ясна и требует дальнейших исследований.

4. Особенности динамики изменения степени гидратообразования образцов с увеличением числа циклов являются следствием проявления многостадийного механизма образования гидрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gudmundson, J.S., Andersson, V., Levik, O.I. et al. Hydrate technology for capturing stranded gas // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2000. V. 912. P. 403-410.
2. Watanabe, S., Takahashi, S., Mizubayashi, H. et al. Demonstration project of NGH land transportation system // In: *Proceedings of the 6-th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver, Canada, July 6-10, 2008.
3. Чувиллин Е.М., Гурьева О. М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO₂ в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // *Криосфера Земли*. 2009. №3. С.70-79.
4. Sloan, E.D., Koh, C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3-nd ed. N.Y.: Marcel Dekker, 2008. 761 p.
5. 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*. 1996. V. 273. P. 1843-1848.
6. Gao, S., Chapman, W.G., House, W. Application of low field NMR T₂ measurements to clathrate hydrates // *Journal of Magnetic Resonance*. 2009. V. 197. P. 208-212.
7. Иванов А.А., Пименов Г.Г., Скирда В.Д. и др. Изучение влияния различных факторов на кинетику образования метаногидратов импульсным методом ЯМР // Сб. статей 2-го Всероссийского семинара «Наука — фундамент решения технологических проблем развития России». Вып. 2. 30 июня - 2 июля 2007 г. Республика Марий Эл. 2007, С. 14-19.
8. Watanabe, K., Wake, T. Measurement of unfrozen water content and relative permittivity of frozenunsaturated soil using NMR and TDR // *Cold Regions Science and Technology*. 2009. V. 59. P. 34-41.
9. Чижик В.И. *Ядерная магнитная релаксация: Учебное пособие*. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. 256 с.
10. Vokor, M., Csizmok, V., Kovacs, D. et al. NMR Relaxation Studies on the Hydrate Layer of Intrinsically Unstructured Proteins // *Biophysical Journal*. 2005. V. 88. P. 2030-2037.
11. Lucas, T., Wagener, M., Bary, P. et al. NMR assessment of mix and ice cream. Effect of formulation on liquid water and ice // *International Dairy Journal*. 2005. V. 15. №. 10. P. 1064-1073.
12. Staykova, D.K., Kuhs, W.F., Salamatin, A. et al. Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model // *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, P. 10299-10311.
13. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. // *Доклады Академии наук*. 2007. Т.417. № 2. С. 217-220.
14. Kuhs, W.F., Staykova, D.K., Salamatin, A.N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. V. 110. № 26. P. 13283-13295.