

## Отчет

Проект ". Фундаментальные физико-химические аспекты разделения газовых смесей с использованием газогидратного метода". **Программа Президиума 8П** «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов». Содержание работы раскрыто в дополнениях к Плану научно-исследовательских работ ФГБУН Института криосферы Земли Сибирского отделения РАН на 2014 г. (Раздел VIII. "Науки о Земле", подраздел 77 "Физические и химические процессы в атмосфере, криосфере и на поверхности Земли, механизмы формирования и современные изменения климата, ландшафтов, оледенения и многолетнемерзлых грунтов" Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук  
**Раздел: Изучение влияния нанопорошков оксидов на индукционные времена гидратообразования (отв.исп. д.х.н. Нестеров А.Н.)**

**Цель исследований:** Экспериментально оценить возможность влияния добавки третьего компонента, так называемых промоутеров или ингибиторов гетерогенной нуклеации, на индукционный период (время) гидратообразования газов.

### Экспериментальная часть

**Материалы и оборудование.** Для получения гидратов использовали природный газ Уренгойского месторождения (об. %:  $C_1$ -98,06,  $C_2$ - 0,46,  $C_3$ -0,24,  $C_4$ -0,06,  $C_{5+}$ выше -0,02,  $CO_2$ -0,15,  $N_2$ -1.01) и дистиллированную воду. В качестве промоутеров гидратообразования рассмотрены семь нанопорошков оксидов различной природы – два оксида кремния ( $SiO_2$ -1 и  $SiO_2$ -2), два оксида алюминия ( $Al_2O_3$ -1 и  $Al_2O_3$ -2), оксиды титана ( $TiO_2$ ), цинка ( $ZnO$ ) и марганца ( $MgO$ ).

Гидратообразование проводили в цилиндрическом реакторе объемом  $50\text{ см}^3$ , изготовленном из нержавеющей стали. Для этого в реактор загружали 20 г воды или водной суспензии нанопорошка (концентрация добавки 1,18 мас.%) и после вакуумирования заправляли газом. Начальное давление  $P$  и температура  $T$  в реакторе равнялись 8 МПа и 295-298 К, соответственно. После достижения равновесной растворимости газа в жидкости, реактор устанавливался на магнитную мешалку в камере воздушного термостата, предварительно охлажденной до температуры  $0,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Схема экспериментальной установки показана на рис.1.

**Определение индукционного периода гидратообразования.** Все эксперименты по получению гидратов проводили в режиме изохорного охлаждения при постоянном перемешивании содержимого реактора со скоростью (500 об/мин). Типичные кривые изменения давления и температуры в реакторе при его изохорном охлаждении, а также текущее равновесное давление гидратообразования природного газа при данной температуре в реакторе, рассчитанное по программе CSMGem, приведены на рис.2.

О гидратообразовании судили по изменению количества газа в газовой шапке в реакторе. Для расчета количества газа в газовой шапке в любой момент времени использовали уравнение состояния для реального газа

$$n_t = \left( \frac{PV}{zRT} \right)_t \quad (1)$$

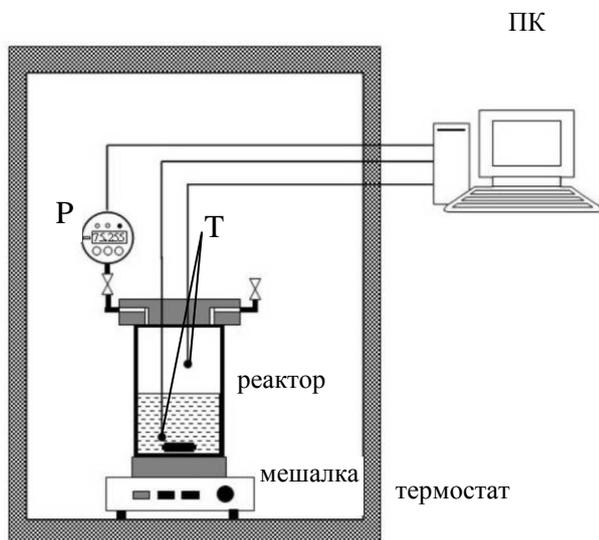


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки

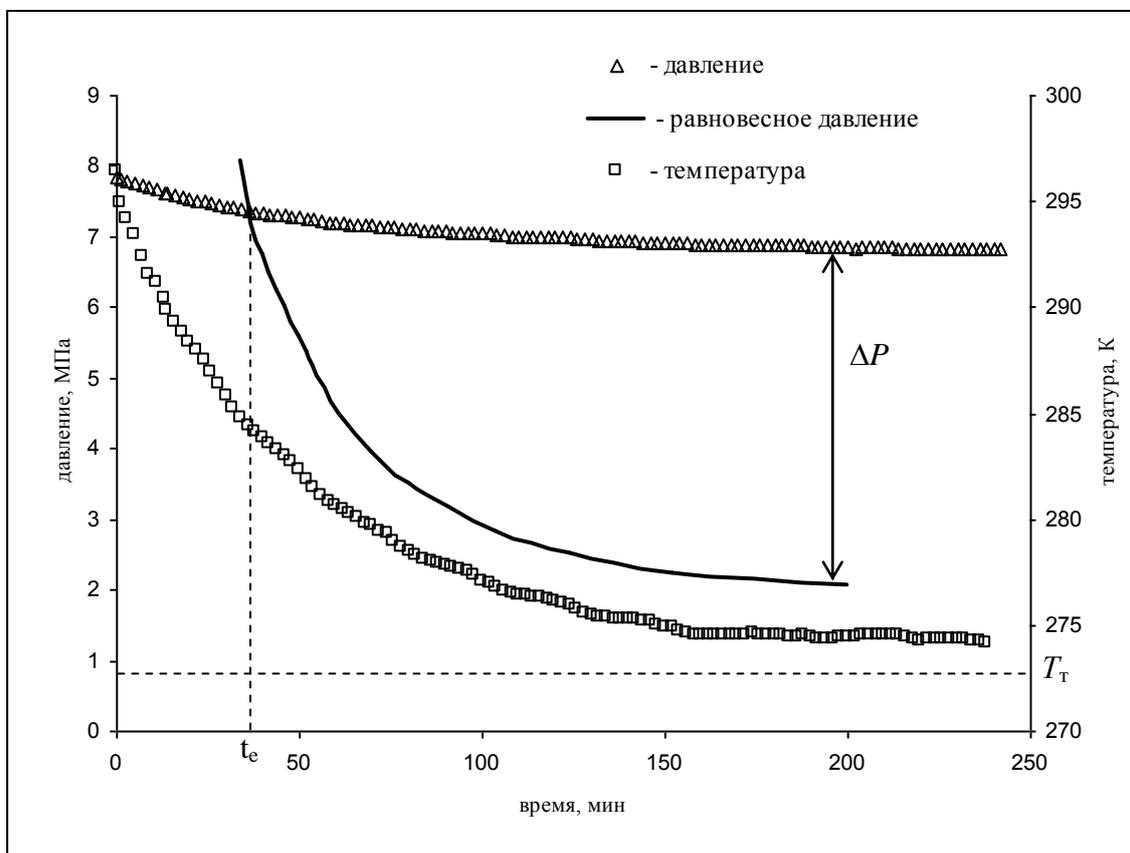


Рисунок 2. Изменение температуры, давления и текущего равновесного давления гидратообразования природного при данной температуре при изохорном охлаждении реактора.  $\Delta P$ - движущая сила гидратообразования, определяемая как разность давления в реакторе и равновесного давления гидратообразования при данной температуре в реакторе.  $T_T$  – температура в камере термостата.

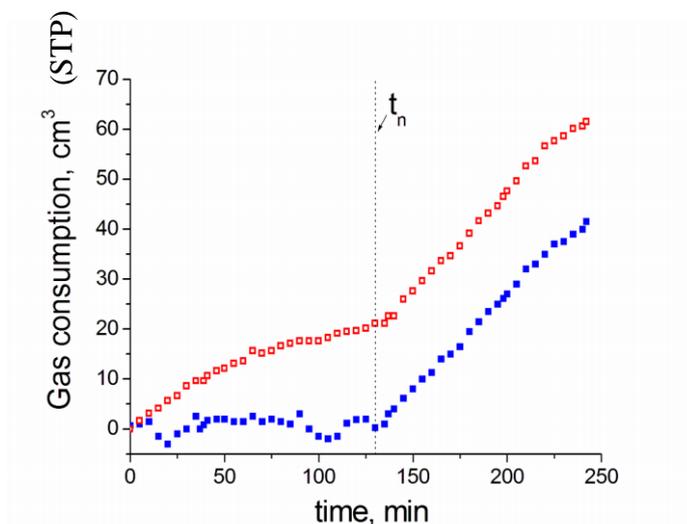


Рисунок 3. Поглощение газа при изохорном охлаждении реактора. Нижняя кривая не учитывает поглощение газ в результате его растворения при охлаждении.

При изохорном охлаждении количество газа в шапке реактора уменьшается в результате его поглощения при растворении и образовании гидратов. На рис.3 представлены кинетические кривые поглощения газа при изохорном охлаждении реактора. Верхняя кривая – общий объем поглощенного газа (при нормальных условиях), нижняя кривая – объем поглощенного газа за вычетом растворенного газа. Момент времени  $t_n$  принимали за начало гидратообразования.

Индукционный период гидратообразования  $\tau_i$  определяли как время с момента пересечения равновесной кривой “гидрат природного газа–вода (водная суспензия нанопорошков)–газ” ( $t_e$ , рис.2.) и до обнаружения гидратов в системе ( $t_n$ , рис.3),  $\tau_i = t_n - t_e$ . Момент времени  $t_e$  отвечает появлению в системе движущей силы гидратообразования  $\Delta P$ , которая достигала своего постоянного значения в конце охлаждения, рис.2. Кривые охлаждения, представленные на рис.2, в целом имели одинаковый вид как для гидратообразования природного газа в чистой воде, так и в водных суспензиях нанопорошков оксидов. Это позволяет нам заключить, что во всех случаях гидратообразование начиналось при одинаковой величине движущей силы.

После перехода в гидрат примерно 3-5 % воды, реактор извлекали из термостата и нагревали при комнатной температуре в течение 1,5-2 часа при постоянном перемешивании для разложения гидратов. При этом каждый раз давление в реакторе восстанавливалось до величины начального давления  $P_0$  с учетом равновесной растворимости газа в воде. Затем реактор снова помещали в термостат для изохорного охлаждения и определяли новое значение индукционного периода гидратообразования.

### Результаты и их обсуждение

#### *Влияние добавки нанопорошков оксидов на кинетику гидратообразования природного газа.*

Результаты определения индукционных периодов гидратообразования природного для чистой воды и воды с добавкой нанопорошков различных оксидов приведены в таблице 1.

Серии опытов 1 и 2 с дистиллированной водой – это серии для двух разных загрузок. Опыты проведены с целью проверки воспроизводимости результатов измерения индукционного периода для разных загрузок. Полученные данные свидетельствуют, что выбранная методика обеспечивает получение воспроизводимых результатов измерения индукционных периодов гидратообразования несмотря на вероятностный характер нуклеации гидратов.

Серии опытов 9 и 10 проведены с целью оценки влияния «старения» суспензии на результаты измерения индукционного периода гидратообразования. Серии проводились для одной и той же загрузки реактора с интервалом между сериями 30 дней. Из результатов опытов следует, что «старение» суспензии не влияет на индукционный период гидратообразования.

**Таблица 1.** Индукционные периоды гидратообразования природного газа

№ серии	Образец	Индукционный период ( $\tau_i$ ), мин.	$\tau_{cp} = (\sum \tau_i) / n \pm (\sum  \Delta \tau_i ) / n$ , мин.
1	чистая вода	100, 114, 117, 85, 110	$105 \pm 10$
2	чистая вода	104, 110	$107 \pm 3$
3	добавка SiO <sub>2</sub> -1	105, 81, 56, 49, 84, 70, 44	$70 \pm 17$
4	добавка SiO <sub>2</sub> -2	84, 79, 81, 47, 90, 79, 71	$76 \pm 10$
5	добавка Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	129, 119, 114, 165, 139, 95, 116, 115	$124 \pm 15$
6	добавка Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	65, 33, 30, 23, 31, 31, 30	$35 \pm 9$
7	добавка TiO <sub>2</sub>	115, 54, 38, 35, 44, 60, 60	$58 \pm 17$

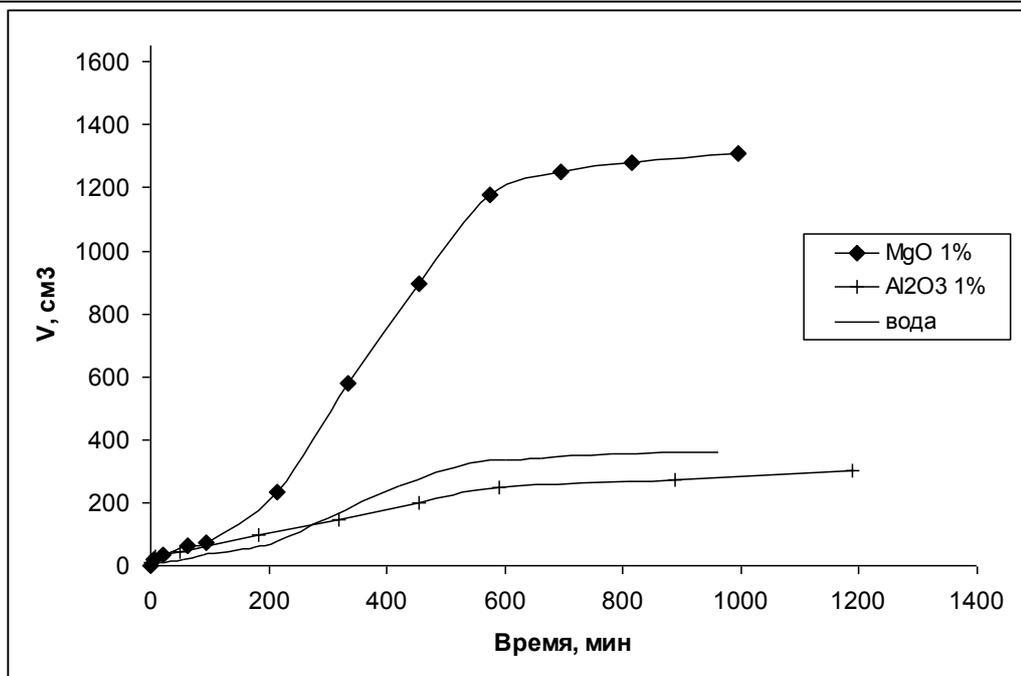
8	добавка ZnO	65, 44, 53, 101, 122, 101	81 ± 24
9	добавка MgO	35, 26, 32, 34, 33, 29, 38	32 ± 3
10	добавка MgO	35, 33, 40, 32	35±3

Для дополнительного изучения влияния концентрации твердой фазы (нанопорошки оксидов) на кинетику гидратообразования в качестве добавки нами выбран оксид магния. Данная добавка в концентрации 1,18 вес.% обеспечивает по сравнению с чистой водой уменьшение индукционного времени гидратообразования в три раза – 32±3 мин для водной суспензии MgO при 105±10 мин для дистиллированной воды. Примерно такое же влияние на индукционное время гидратообразования оказывает добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2. Однако, ускоряя нуклеацию гидратной фазы, добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 по сравнению с чистой водой даже несколько уменьшает скорость роста гидратов после их нуклеации (рис. 4). В то же время мы наблюдали, что добавка MgO не только уменьшает индукционное время, но и увеличивает скорость роста гидратов. Дополнительные визуальные наблюдения гидратообразования природного газа в водной суспензии MgO в реакторе, оборудованном смотровыми окнами, показало, что механизм их роста аналогичен росту газовых гидратов с добавкой ПАВ. По нашему мнению, данное явление заслуживает специального исследования.

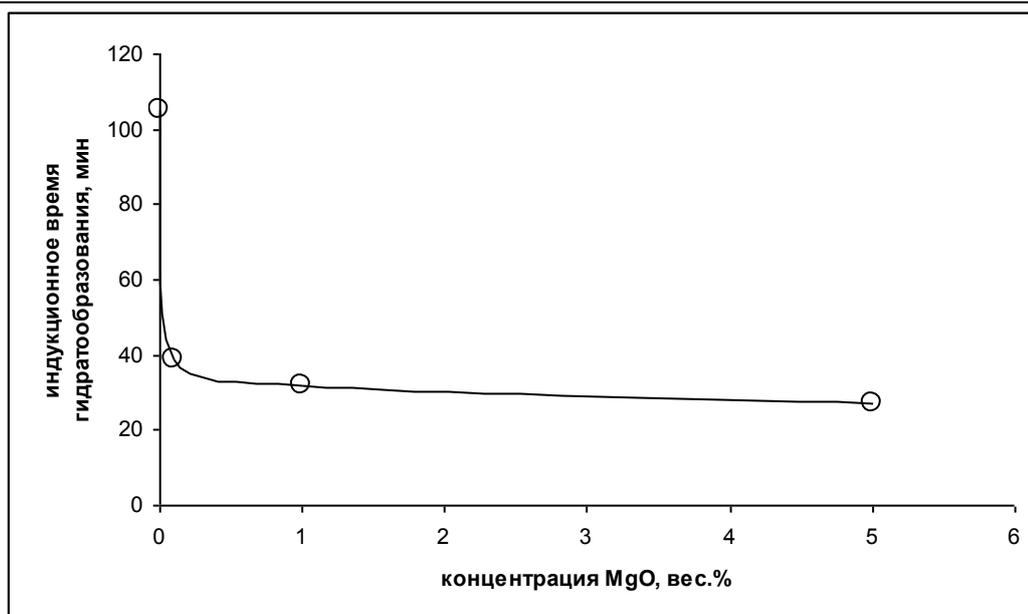
Влияние концентрации MgO на индукционный период гидратообразования показано на рис. 5 и в Таблице 2. Из представленных данных следует, что добавка MgO в концентрациях выше 0,11 мас.% не оказывает заметного влияния на индукционный период гидратообразования природного газа.

**Таблица 2.** Индукционные периоды гидратообразования природного газа для водных суспензий MgO различной концентрации

Образец	Индукционный период ( $\tau_i$ ), мин.	$\tau_{cp}=(\sum\tau_i)/n \pm (\sum  \Delta\tau_i )/n$ , мин.
добавка MgO 0,11%	40, 36, 38, 45, 45,30	39±4
добавка MgO 1,18% (Табл.1, сер.9)	35, 26, 32, 34, 33, 29, 38	32 ± 3
добавка MgO 1,18% (Табл.1, сер.10)	35, 33, 40, 32	35±3
добавка MgO 5%	34, 32, 25, 30, 22	29±4



**Рисунок 4.** Влияние добавки твердой фазы на поглощение природного газа при изохорном гидратообразовании на стадии роста гидратов.



**Рисунок 5.** Индукционные периоды гидратообразования природного газа в водной

***Совместное влияние ПАВ и нанопорошков оксидов на кинетику гидратообразования природного газа .***

В рамках работ по проекту нами также изучено совместное влияние на гидратообразование природного газа нанопорошка оксида  $Al_2O_3-2$  и добавки поверхностно активного вещества (ПАВ). Добавка  $Al_2O_3-2$  к дистиллированной воде в количестве 1,18 мас.% уменьшает индукционный период гидратообразования по сравнению с контрольными экспериментами для воды без добавки в три раза. Однако заметного влияния на поглощение газа на стадии роста гидратной фазы данная добавка не оказывает (рис.4). В тоже время известно, что добавки ПАВ вызывают существенное увеличение (в сотни раз) скорости роста газовых гидратов и степени превращения воды в газ.

В качестве ПАВ нами использовались додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  (NaDS - ионогенное, анионоактивное ПАВ) и неолон АФ-9-12. Последняя добавка относится к классу неионогенных ПАВ, представляет собой оксиэтилированный моноалкилфенол на основе триммеров пропилена, имеет техническую формулу  $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{12}H$  и широко используется для интенсификации добычи нефти.

Результаты определения влияния ПАВ, а также совместного влияния ПАВ и добавки  $Al_2O_3-2$  на индукционный период гидратообразования природного газа представлены в Таблице 3. Из полученных данных следует, что совместное влияние ПАВ и нанопорошка  $Al_2O_3-2$  на индукционный период гидратообразования природного газа оказывается сильнее, чем их влияние по отдельности. При этом, влияние добавки неолона в количестве 0,1 масс.% на индукционный период гидратообразования природного газа как в чистой воде, так и в суспензии  $Al_2O_3-2$ , оказывается сравним с влиянием добавки NaDS в количестве 0,01 масс.%.

***Влияние соли на индукционный период гидратообразования.***

Нами изучено влияние минерализации воды на индукционный период гидратообразования. Для гидратообразования использовался 3,5 масс.% водный раствор NaCl, что отвечает модели морской воды. Всего проведено семь последовательных определений индукционного периода гидратообразования при одной загрузке реактора раствором соли и природного газа. Добавка соли влияет на равновесные условия

гидратообразования. Поэтому, начальное давление газа в реакторе равнялось 9,2 МПа,

Образец	Индукционный период ( $\tau_i$ ), мин.	$\tau_{cp} = (\sum \tau_i)/n \pm (\sum  \tau_i - (\sum \tau_i)/n )/n$ , мин.
чистая вода (табл.1, сер.1)	100, 114, 117, 85, 110	$105 \pm 10$
чистая вода (табл.1, сер.2)	145, 81, 105	$110 \pm 23$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2, 1,18 масс.% (табл.1, сер.6)	65, 33, 30, 23, 31, 31, 30	$35 \pm 9$
NaDS 0.01 масс.%	31, 31, 33, 35, 30	$32 \pm 2$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2, 1.18 масс.% + NaDS, 0.01 масс.%	24, 21, 21, 22	$22 \pm 1$
неонол АФ-9-12, 0.1 масс.%	36,35,27,27,23	$30 \pm$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2, 1.18 масс.% + неонол АФ-9-12, 0.1 масс.%	21,19,25,23,20,20	$21 \pm$

что при изохорном охлаждении реактора обеспечивало такую же движущую силу гидратообразования  $\Delta P$ , как и во всех выше описанных экспериментах. Были получены следующие значения индукционного периода гидратообразования, мин: 108, 97, 90, 93, 118, 163, 60, или  $\tau_{cp}=105$ . Отсюда следует, что влияние NaCl в количестве 3,5 масс.% на индукционный период гидратообразования природного газа нами не обнаружено.

Таблица 3. Влияние ПАВ на индукционный период гидратообразования

### Выводы

1. Установлено, что добавка нанопорошков оксидов ПАВ в количестве порядка 1 масс.% не влияет на растворимость природного газа в воде и равновесные условия образования гидратов природного газа.

2. Впервые продемонстрирована возможность резкого понижения индукционного периода гидратообразования в реакции между жидкой водой и газообразным гидратообразователем путем добавки в воду небольшого количества нанопорошков оксидов металлов. Отмеченное явление по всей вероятности в первую очередь связано с поверхностными свойствами образца, а не с материалом образца, в частности одно и то же вещество с различными свойствами поверхности может иметь противоположное влияние на индукционный период, (сравни, например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2).

3. Показано, что добавка ПАВ, как ионогенных, так и неионогенных, в одинаковой мере оказывает синергетический эффект на уменьшение индукционного периода гидратообразования природного газа, проявляющийся в усиленном влиянии совместной

добавки ПАВ+оксид по сравнению с отдельным влиянием каждой из добавок. Синергетический эффект влияния добавки ПАВ+оксид на скорость и поглощение газа сохраняется также на стадии роста гидратов.

4. Добавка соли (NaCl) в количестве 3,5 масс.% к воде не обнаруживает влияния на индукционный период гидратообразования природного газа.

5. Полученные результаты являются новыми и оригинальными. По результатам проведенных исследований опубликована статья

Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu., Rodionova T.V., Paukshtis E.A., Asanov I.P., Bardakhanov S.P., Bulavchenko A.I. Promotion and inhibition of gas hydrate formation by oxide powders. *Journal of Molecular Liquids*, .204 (2015) 118–125.