

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТАНА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ГИДРАТЕ, УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ДОБАВЛЕНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ОТКАЧКЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, СОСУЩЕСТВУЮЩЕЙ С ГИДРАТОМ

В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, А.Р. Муратов, В.Э. Поднек
ИПНГ РАН, e-mail: gorod@ogri.ru

Ранее авторами с помощью PVT-измерений и анализа данных было показано, что метан, содержащийся в газовом гидрате, замещается углекислым газом при добавлении последнего в газовую среду, контактирующую с гидратом [1]. Данный процесс был исследован количественно при однократном добавлении углекислого газа.

Основные усилия в 2013 году были направлены на экспериментальную проверку высказанного ранее предположения о том, что в предложенной нами схеме степень замещения зависит исключительно от концентрации диоксида углерода в газовой смеси, находящейся в равновесии с гидратом, и, тем самым, не имеет никаких ограничений. Прямое доказательство отсутствия каких-либо ограничений на степень замещения требует организации непрерывной прокачки углекислого газа через исследуемый образец гидрата метана. С целью моделирования такого динамического процесса были предприняты четыре серии измерений процесса замещения молекул метана в газовом гидрате молекулами диоксида углерода при последовательном увеличении концентрации углекислого газа в газовой смеси. Предполагалось изучить количественно возможную степень замещения метана при повторяющемся процессе добавления углекислого газа с последующим отбором образцов газа из газовой атмосферы и определить динамику такого замещения.

Преобразования в системе газ–гидрат производились в ячейке высокого давления адиабатического калориметра объемом 10.966 мл. Для увеличения площади поверхности воды (гидрата) и ускорения кинетики процессов в ячейку было помещено 8.973 грамма кварцевого песка плотностью 2.651 г/мл с характерным размером частиц около 5 микрон. Точность стабилизации температуры в ячейке составляла около 0.003 К, точность измерения давления 0.01 МПа. Массы веществ измерялись на аналитических весах Sartorius и Сартосм с точностью 0.1 мг и 1 мг соответственно. Объем ячейки был определен с помощью заполнения её аргоном с использованием уравнения состояния NIST, точность определения объема была не хуже 0.5 %.

Количество воды в ячейке составляло 1.114 г. Для равномерного распределения

воды в поровом пространстве ячейка нагревалась до такой температуры, при которой вся вода переходила в газовую фазу. После чего система медленно охлаждалась до комнатной температуры. Как показали наши предыдущие эксперименты, в результате такой процедуры вода, конденсируясь первоначально в областях с малым радиусом кривизны, распределяется равномерно по объему порового пространства. Процесс подготовки измерений завершался добавлением в систему 0.259 г метана.

Результаты измерений представлены на рис. 1. Красные кривые на всех приведенных рисунках (кривые 1) соответствуют разложению гидрата, получившегося в результате процесса замещения. Оранжевые кривые (кривые 3) – разложению равновесного смешанного гидрата, полученного из газовой смеси метана и диоксида углерода. Степень близости этих двух кривых на каждом из приведенных графиков характеризует, насколько состав гидрата, полученного вытеснением метана, близок к составу равновесного смешанного гидрата. Как видно из рисунков, уже во втором цикле кривые разложения в двух указанных случаях практически совпадают.

Последовательность действий в каждом цикле приблизительно одинакова. Приведем для иллюстрации последовательность проведения измерений в первых двух циклах.

1. Охлаждение системы (синяя кривая 0), в процессе которого вся вода переходит в гидрат.
2. Небольшой нагрев до появления в системе некоторого затравочного количества воды (участок *CD*).
3. Добавление диоксида углерода (участок *DE*) и длительная временная пауза с целью установления равновесного состава гидрата (участок *EF*).
4. Нагрев системы вплоть до полного разложения смешанного гидрата, образовавшегося в результате процесса замещения (кривая 2).
5. Охлаждение двухфазной системы вода – газовая смесь $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ с целью получения равновесного смешанного гидрата (кривая 3).
6. Нагрев и разложение полученного смешанного гидрата (кривая 4) с целью сравнения кривых разложения равновесного смешанного гидрата и гидрата, полученного в процессе замещения.

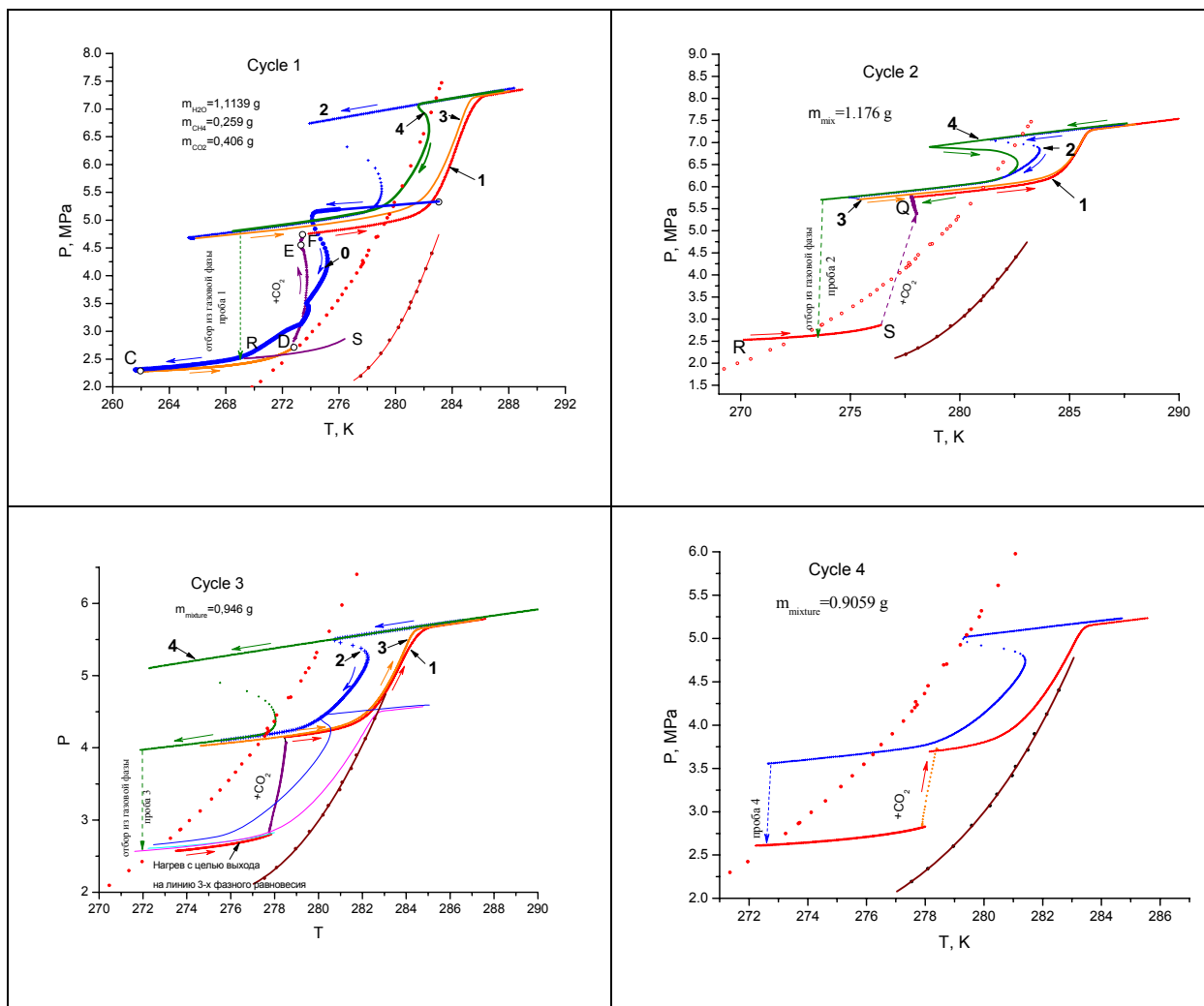


Рис. 1. Четыре последовательных цикла вытеснения метана из газового гидрата углекислым газом

7. Еще одно охлаждение, повторное накопление равновесного смешанного гидрата (кривая 5) и отбор образца газовой смеси с целью определения ее состава и, соответственно, состава смешанного гидрата.

Следующий цикл начинается с небольшого нагрева системы (участок *RS* на рис. 1 и 2), добавления в нее заданного количества диоксида углерода (участок *SQ*) и измерения повторного процесса замещения. После чего все манипуляции, необходимые для определения состава получившегося смешанного гидрата, повторяются: разложение гидрата, полученного на стадии замещения (кривая 1), охлаждение и получение равновесного смешанного гидрата (кривая 2), нагрев и разложение равновесного смешанного гидрата (кривая 3) и, наконец, еще одно охлаждение и накопление равновесного смешанного гидрата (кривая 4). Цикл вновь заканчивается отбором газовой пробы с целью определения составов смешанного гидрата и находящейся с ним в

равновесии газовой фазы.

Отобранные образцы газовой смеси были сохранены, и для них впоследствии были измерены участки изохор в газовой фазе, чтобы по PVT-данным оценить составы отобранных порций газа. Массы порций отбираемого и добавляемого газа приведены в табл. 1. Правые два столбца содержат данные об отобранных образцах газовой смеси, сосуществующей с гидратом. В последнем, четвертом, цикле изохора отбора образца не измерялась, вместо неё в последней строке в правых двух столбцах приведены измеренные данные для углекислого газа.

Таблица 1

Основные характеристики четырех проведенных циклов вытеснения метана из газового гидрата углекислым газом

Номер цикла	Добавлено CO ₂ , г	Отобрано газовой смеси, г	Плотность газа в образце, г/мл	Точка (T, P) в образце	(xCH ₄ , P) в образце
1	0.406	0.205	0.00415	(295.068, 0.410)	(0.72, 0.422)
2	0.677	0.509	0.00885	(287.98, 0.6179)	(0.325, 0.594)
3	0.279	0.226	0.00348	(295.021, 0.2492)	(0.25, 0.229)
4	0.186	0.1542	CO ₂ : 0.0878	(282.01, 3.492)	0

Прежде чем подробно описывать результаты экспериментов, заметим следующее. Во-первых, кривые нагрева гидрата, полученного после замещения, и гидрата, образовавшегося из смеси, отличаются только для первого цикла. Таким образом, отличие в составах фаз системы для состояния, полученного после релаксации, от соответствующих равновесных для 2–4 циклов данного эксперимента не наблюдаемо. На первом цикле коричневая кривая, описывающая разложение гидрата, полученного в процессе замещения, идет немного ниже красной кривой, которая соответствует разложению равновесного гидрата газовой смеси. Таким образом, за время ожидания (12 часов) полной релаксации в системе не произошло.

Во-вторых, участки кривых, соответствующих разложению гидрата с увеличением номера цикла смещаются в область более высоких температур. Для последнего цикла этот участок почти совпадает с кривой разложения гидрата углекислого газа. Таким образом,

для четвертого цикла гидрат представляет собой гидрат почти чистого углекислого газа, т.е. метан в гидрате замещен почти полностью.

Количественную интерпретацию полученных данных можно делать разными путями. Следует заметить, что такая интерпретация по нескольким причинам оказывается не вполне тривиальным делом. Во-первых, точность описания PVT-данных по уравнению состояния составляет около 3% , т.е. возможная ошибка в давлении оказывается весьма значимой величиной (около 0.15 МПа). Во-вторых, участки кривых, которые мы выше назвали близкими к изохорам, в действительности изохорами не являются. Как было нами ранее установлено, содержание углекислого газа в гидрате заметно изменяется при приближении к кривой разложения гидрата, что приводит к росту давления и отклонению кривой от изохоры. В области сосуществования газовой смеси с водой необходимо учитывать растворимость углекислого газа в воде. Эта растворимость зависит от температуры. Для низких давлений концентрация растворенного газа может быть определена в приближении Генри [2] как

$$X_{CO_2} = P/K_H,$$

где X_{CO_2} – мольная концентрация углекислого газа в воде, P – парциальное давление углекислого газа в МПа, а K_H – константа Генри, для которой в интересующей нас области температур можно использовать выражение $K_H = 73 + 3.09(T - 273.15)$. К сожалению, приближение Генри плохо работает при давлениях газовой смеси выше 2.5 МПа, в этой области для описания данных нужно увеличивать коэффициент Генри на 20–30%.

Использование при описании данных по фазовому равновесию термодинамической теории гидратов, основанной на приближении Ван-дер-Ваальса-Платэу, представляется проблематичным, ввиду того, что значения эмпирических констант, необходимых для этой теории, известны плохо, и разумнее пытаться определять эти значения в последнюю очередь, используя имеющиеся данные.

Учитывая вышесказанное, мы будем обрабатывать данные самым простым образом, ограничиваясь использованием уравнения состояния смеси в газовой фазе. У нас есть вариант уравнения Пенга–Робинсона, которое описывает данные для смеси метан – углекислый газ с точностью не хуже 0.03 МПа. Черные кружки на рис. 2 представляют данные эксперимента для смеси метан – углекислый газ с мольными концентрациями метана 1.00, 0.90, 0.324, 0.1 м.д. при температуре 300 К, взятые из работы [3]. Красные

плюсы изображают результаты расчета по уравнению состояния в соответствующих точках. Легко видеть, что отклонение расчетных значений от данных эксперимента не превышает 0.03 МПа (за исключением одной точки).

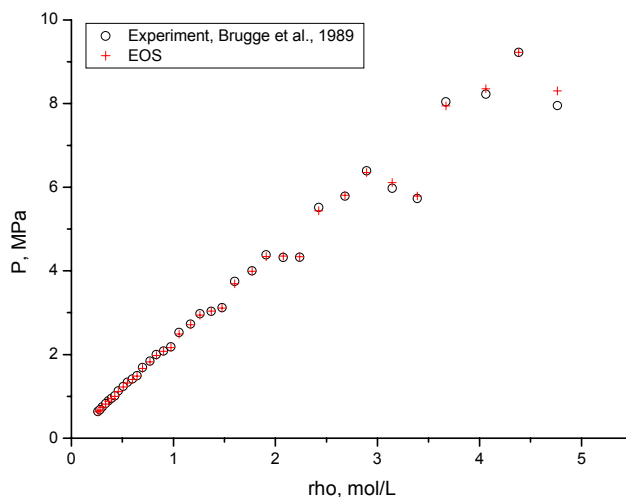


Рис. 2. Зависимость давления от плотности смеси метан – углекислый газ

Для первоначального расчета воспользуемся полученными в нашем эксперименте данными, которые приведены в табл. 2. Соответствующие числа взяты с близких к изохорам участков кривых для циклов 1–4 на рис. 1. Для краткости ниже мы будем обозначать соответствующие точки HG или WG, добавляя необходимый номер цикла.

Таблица 2

Значения температуры и давления, использованные для расчета состава газовой и гидратной фаз

Номер цикла	гидрат – газ (HG#)		вода – газ (WG#)	
	T	P	T	P
1	270.645	4.794	286.296	7.246
2	274.0	5.654	286.028	7.282
3	272.28	3.990	286.955	5.758
4	272.702	3.533	286.0	5.24

Чтобы оценить точность расчета количества растворенного углекислого газа, рассмотрим точку WG1. В приближении Генри масса углекислого газа, растворенного в воде, может быть оценена как

$$M_s = 1.114/18 \cdot 44 \cdot (1-x) \cdot 7.246 / (73 + 3.09 \cdot (286 - 273)) \approx 0.05845 \text{ g.}$$

С учетом растворенного газа молярная концентрация метана в газовой смеси x составляет примерно $x \approx 0.6721$. Объем части ячейки, свободный для газа, составляет в присутствии воды

$$V_w = 10.966 - 8.973 / 2.65 - 1.114 / 0.998 \approx 6.46 \text{ ml,}$$

а в присутствии гидрата

$$V_h = 10.966 - 8.973 / 2.65 - 1.114 / 0.796 \approx 6.18 \text{ ml.}$$

Зная плотность $(0.259 + 0.406 - M_s) / V_w$ и концентрацию газа x , находим из уравнения состояния давление газовой смеси в точке WG1 $P = 7.247 \text{ MPa}$, что совпадает с результатом измерения.

Таким образом, на первом цикле приближение Генри обеспечивает хорошую точность.

Чтобы обработать данные для точки WG2, необходимо знать концентрацию газа в отобранном образце 1. Эту концентрацию можно определить разными способами, например с помощью уравнения состояния по данным из табл. 1 для первого образца. Проблема в том, что количество вещества в образцах было невелико, поэтому точки оказываются в области низких давлений и разумнее определять концентрацию в образцах из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 2. Нетрудно рассчитать давление в WG2, считая концентрацию x_{s1} в первом отборе неизвестной и определяя ее значение по известному значению давления. С помощью анализа такого рода мы находим значение концентрации метана в первом отборе

$$X_{s1} \approx 0.72.$$

Заметим, что расчетное давление в точке WG2 при учете растворимости углекислого газа по Генри равно $P \approx 7.45 \text{ MPa}$, т.е. в данном случае расчетное давление по неизвестным причинам оказывается завышенным. Чтобы расчетное давление совпадало с измеренным, необходимо, чтобы $X_{s1} = 0.76$. Но такое значение плохо согласуется с

разумной картиной на следующих шагах расчета. Расчетное давление на изохоре первого образца при этом получается 0.422 МПа вместо измеренных 0.410 МПа, что лежит в пределах ошибок измерения.

Теперь перейдем к точке HG1. Зная концентрацию газа, мы находим его плотность, в данном случае 0.0597 g/ml, и рассчитываем гидратное число $N_H = 6.23$ и концентрацию метана в гидрате $X_{H1} = 0.508$. Мы рассчитали интересующие нас параметры гидрата и газовой атмосферы для первого цикла. Аналогично можно рассмотреть и остальные циклы. Суммируем результаты в табл. 3.

В конце последнего цикла добавление углекислого газа в ячейку не производилось, поэтому расчет параметров ничего нового не даст. Расчетное давление на изохоре второго отбора равно 0.594 МПа, измерение даёт 0.6179 МПа, для третьего отбора давления равны 0.229 и 0.249 МПа, эти отличия лежат в пределах допусков.

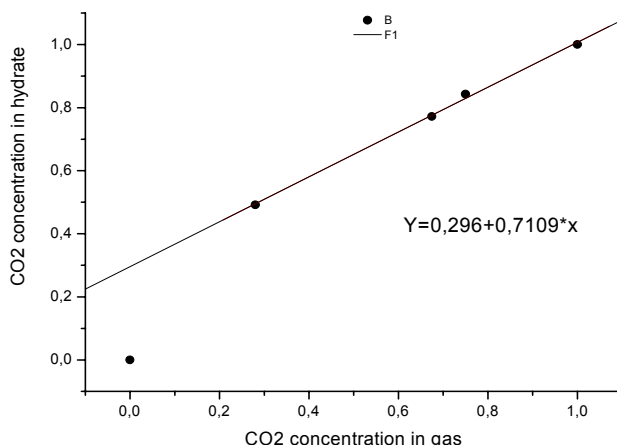


Рис. 3. Зависимость концентрации углекислого газа в гидрате от его концентрации в газовой смеси

Таблица 3

Основные характеристики гидратов, полученных в каждом из четырех циклов вытеснения

Номер цикла	T, P	Гидратное число N_H	x_{CH_4} в газе	x_{CH_4} в гидрате
1	270.645, 4.794	6.23	0.72	0.508
2	274.0, 5.654	6.03	0.325	0.228
3	272.28, 3.990	6.28	0.25	0.157
4	272.702, 3.533			

На рис. 3 изображена расчетная концентрация углекислого газа в гидрате в зависимости от его концентрации в газовой атмосфере. Качественно зависимость выглядит так же, как и в [1]. Необходимо учитывать, однако, что в действительности концентрация в гидрате зависит от температуры и давления в точке наблюдения.

На рис. 4 показаны изменения остаточной концентрации метана в гидрате в зависимости от относительного количества углекислого газа, использованного для замещения.

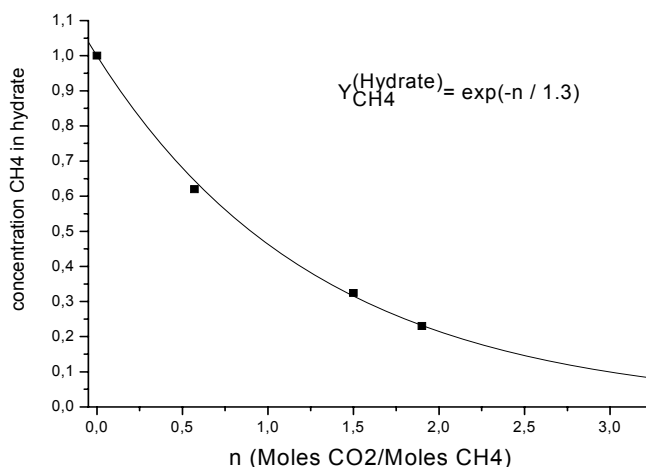


Рис. 4. Зависимость остаточной концентрации метана в газовом гидрате от полной массы углекислого газа «прокаченного» через образец

Кинетика процесса замещения

Вернемся к кривым разложения гидратов, полученных в результате процесса замещения, и кривым разложения равновесных смешанных гидратов. Как видно из рисунков, уже во втором цикле кривые разложения в двух указанных случаях практически совпадают. Это, в свою очередь, означает, что при увеличении концентрации углекислого газа в газовой смеси характерные времена установления равновесного состава в процессе замещения уменьшаются. На рис. 5 приведены релаксационные кривые, описывающие зависимости давления от времени в процессе замещения молекул метана в гидрате молекулами CO₂ для четырех рассмотренных циклов.

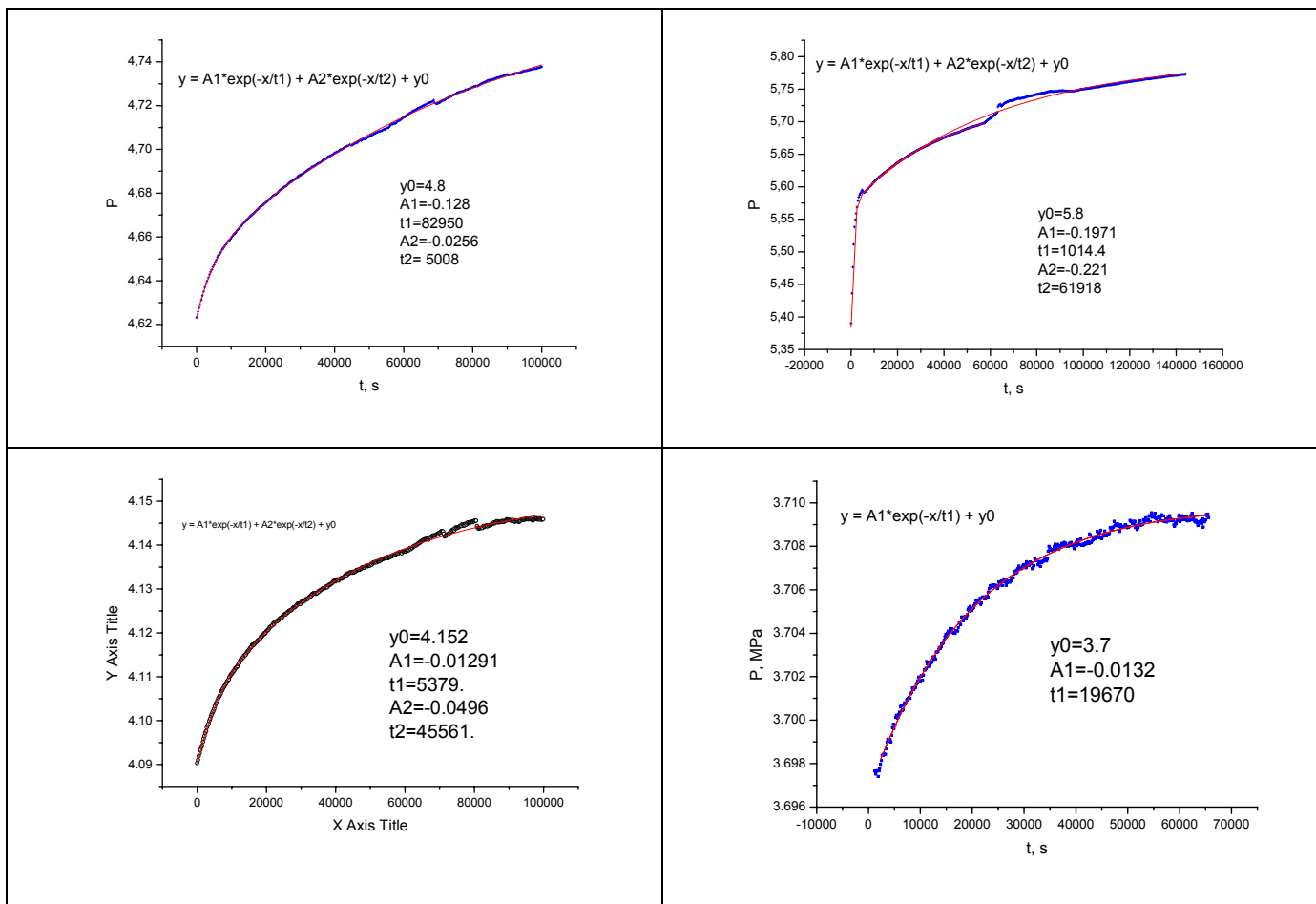


Рис.5. Зависимость давления от времени в процессе установления равновесия в каждом из четырех изученных циклов

Кривые на всех приведенных рисунках хорошо аппроксимируются суммой двух экспонент

$$P(t) = P_0 + P_1 \exp(-t / \tau_1) + P_2 \exp(-t / \tau_2)$$

с характерными временами релаксации от $\tau_1 = 23$ часа и $\tau_2 = 1.5$ час для первого цикла до $\tau_1 = 5$ часов и $\tau_2 = 0$ час. Наличие двух различающихся на порядок времен релаксации свидетельствует о существовании двух мод, отвечающих за кинетику приближения системы к состоянию равновесия. Исследованию кинетики процесса замещения будет посвящена специальная работа. Здесь лишь отметим, что относительно быстрая мода связана с образованием гидрата из смеси газов, получившейся после добавления в систему двуокиси углерода, и разложением за счет выделяющегося при этом тепла гидрата метана. Медленная мода связана с установлением равновесного состава получившегося при этом гидрата.

Из приведенных значений времен релаксации следует, что в первом цикле время измерений недостаточно для установления равновесного состава гидрата. В то же самое время в последующих циклах релаксация гидрата к своему равновесному составу за время измерения происходит практически полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Muratov A.R.* // J. Phys. Chem. B, 2010. Vol. 114. P. 12314–12318.
2. *Carroll J.J., Slupsky J.D., Mather A.E.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991 Vol.20. P. 1201–1209.
3. *Brugge H.B., Hwang C.A., Rogers W.J. et al* // Physica A. 1989. Vol. 156. P. 382–416.