



УДК 544.01:54.112

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШТУЧНИХ ГАЗОВИХ ГІДРАТІВ

В.І. Бондаренко, О.Ю. Свєткіна, К.С. Сай

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»

Одним з основних напрямів науково-практичних досліджень газових гідратів є розробка газогідратних родовищ. Інтерес до газогідратів пов'язаний з можливістю їх практичного застосування: об'єми палива у газогідратному стані складають близько $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$, що перевищує кількість вуглеводневої сировини в усіх інших її видах на нашій планеті. У зв'язку зі зменшенням світових запасів нафти пошук методів використання даних клатратних з'єднань у якості джерела енергії є особливо актуальним [1]. На сьогодні у світі промислово розробляються лише три газогідратних родовища – в Канаді, Японії та Росії. Видобуток вуглеводневого палива із газових гідратів пов'язаний з необхідністю безпечного й ефективного вивільнення газу з гідрату.

Україна посідає восьме місце у світі за запасами вугільного метану, що становить 8 трлн м^3 , і четверте місце у світі за кількістю викидів даного газу в атмосферу. У зв'язку з цим в Україні існує проблема утилізації шахтного метану дегазаційних свердловин і вентиляційних струменів, рішення якої, при правильному підході, може заощадити величезні кошти на закупівлю імпортного природного газу. Метан, що виділяється в гірничі виробки, стримує видобуток вугілля, підвищуючи його собівартість і погіршуючи безпеку праці шахтарів, тому отримання газових гідратів з метану вугільних шахт є надзвичайно перспективним [2]. Використання газогідратних технологій є також актуальним для зберігання і транспортування різних газів. Застосування методу гідратуотворення стало можливим завдяки тому, що гідрат метану стабільний при атмосферному тиску, якщо він створений нижче температури замерзання води в умовах, близьких до адіабатичних. Економічна ефективність забезпечується високою концентрацією газу в гідраті (на одиницю його об'єму доводиться до 180 одиниць природного газу).

Кінетичне рівняння процесу гідратуотворення, за умови сталості одного з параметрів (тиск, температура), приймає наступний вигляд:

$$\tau = \ln \left(\frac{V_{\max}}{V_{\max} - V_0} \right), \quad (1)$$

або



$$V_0 = V_{\max} (1 - e^{-k\tau}), \quad (2)$$

де k – константа швидкості гідратуутворення; τ – час гідратуутворення; V_0 та V_{\max} – початковий та максимально досяжний об'єм метану в газогідраті.

За умови $2\tau_1 = \tau_2$ з рівняння (2) можна визначити V_{\max} :

$$V_{\max} = \frac{V_1^2}{2V_1 - V_2}, \quad (3)$$

Константу швидкості (k) визначали методом найменших квадратів. Час появи перших кристалів льодяної кірки становив 20 хвилин, а повністю процес гідратуутворення відбувався протягом 4-х годин. Кількість метану (C_m) у газогідратів визначали згідно з описаною методикою у роботі [3].

Для прискорення процесу утворення газогідрату при температурах від 274 до 281 К і нормальному тиску у воду додавали поверхнево-активні речовини (ПАР) неіоногенного характеру в кількості від 10^{-4} до 10^{-2} моль/л. При використанні таких добавок відбувається зниження поверхневого натягу на межі поділу фаз і концентрування міжфазної поверхні.

Першим завданням досліджень було вивчення ПАР. Вимірювання поверхневого натягу дозволяє визначити критичну концентрацію мицелоутворення (ККМ) ПАР. За показниками поверхневого натягу водних розчинів ДБ, ДС-10 і ДС-20 були побудовані ізотерми поверхневого натягу в логарифмічних координатах $\sigma - \lg C_{\text{ПАР}}$. На підставі аналізу отриманих ізотерм в області низьких концентрацій спостерігається криволінійна ділянку, на якій, відповідно до рівняння Гіббса, адсорбція на міжфазній межі зростає зі збільшенням концентрацій. Криволінійна ділянка ізотерми переходить в пряму, при цьому адсорбція досягає максимального значення. За зламом ізотерми визначено значення ККМ, що відповідає концентрації ПАР, рівній $1,75 - 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Додавання ПАР призводить до зменшення величини ККМ. Таким чином, при температурах близьких до нуля ДБ, ДС-10 і ДС-20 поведуть себе як криопротектори.

При дослідженні механізму гідратуутворення метану у присутності ПАР було виявлено, що він включає наступні стадії: мицелоутворення та солубілізацію. Проте, збільшення об'єму поглиненого метану у присутність ПАР, а також активаційний ефект, дають можливість припустити, що результатом мицелоутворення є мицелярний катализ. Вплив ПАР у процесі гідратуутворення полягає в наступному:



I стадія – локалізація ПАР як результат сприятливого концентрування в міцелі усіх трьох компонентів «метан + ПАР + вода» (ця стадія підвищує частоту взаємодій (зіткнень) між реагентами;

II стадія – ефект міжфазної межі, що призводить до міцелярного каталізу, при якому реакція протікає швидше.

Особливістю даного механізму є те, що в результаті застосування ПАР утворюються зворотні мікрогазові емульсії. Мікроемульсії – це багатокомпонентні двофазні системи, які містять компоненти, що не змішуються, та ПАР. Утворення крапель мікроемульсії відбувається спонтанно. Такі мікрогазові емульсії, згідно Плато, виникають при піноутворенні системи «метан + ПАР + вода». У зоні зіткнення трьох плівок, які належать трьом і більше бульбашок, що стикаються, утворюється канал Плато. При цьому бульбашки метану у газогідраті мають форму пентагонального додекаедру. Необхідно врахувати той факт, що при концентраціях 10^{-4} – 10^{-2} моль/л при температурі 274 – 281 К всередині пентагонального додекаедру концентрується газоподібний метан. Це відбувається в результаті кріопротекторних властивостей ПАР при зазначених температурах. Утворені міцели фактично є зворотними, концентруючи газоподібний метан. Мікроемульсії утворюються не лише в неполярних середовищах, а і в надкритичних рідинах, наприклад, у надкритичному діоксиді вуглецю. Такі системи також можуть бути використані для синтезу наночастинок. Таким чином, мікрогазові емульсії, що утворюються при відносно низьких температурах, можуть служити «нанореактором», в якому протікає синтез необхідної речовини в діапазоні температур 274 – 281 К. У мікроемульсіях можна синтезувати різні види наночастинок, наприклад в дендримерах (рис. 1).

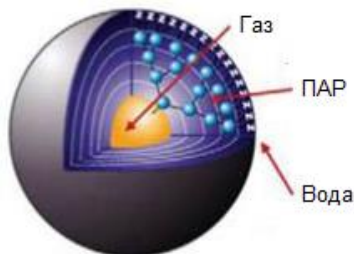


Рисунок 1 – Схематичне зображення молекули дендримера

У розчинах можуть утворюватися наноконізати «метан + ПАР + вода» наночастинок-дендримери, які є початком зародження кристалів льоду. При подальшому вивченні механізму утворення газогідратів



необхідно з'ясувати вплив швидкості подачі системи «метан + ПАР + вода» в лабораторну кліматермокамеру та дифузійних характеристик процесу масопередачі на швидкість утворення гідратуутворення. Проте експериментальні дослідження таких системи вимагають створення нових установок.

Залежно від рівня генерації дендримерів наночастки можуть формуватися як на зовнішній поверхні, так і в порожнинах всередині молекули дендримеру (рис. 2).

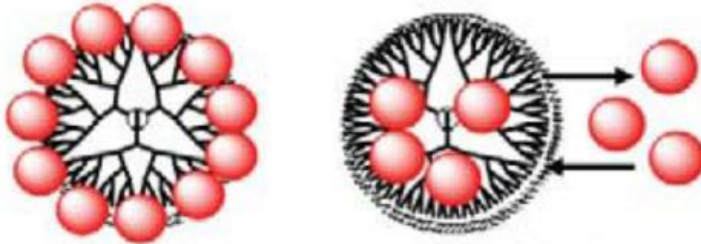


Рисунок 2 – Схематичне зображення синтезу наночасток у дендримері «метан + ПАР + вода»

Література:

1. Bondarenko, V., Maksymova, E., & Koval, O. (2013). Genetic classification of gas hydrates deposits types by geologic-structural criteria. Annual Scientific-Technical Collection – Mining of Mineral Deposits, 115-119. <https://doi.org/10.1201/b16354-21>
2. Ganushevych, K., Sai, K., & Korotkova, A. (2014). Creation of gas hydrates from mine methane. Progressive Technologies of Coal, Coalbed Methane, and Ores Mining, 505-509. <https://doi.org/10.1201/b17547-85>
3. Bondarenko, V., Sviatkina, O., & Sai, K. (2017). Study of the formation mechanism of gas hydrates of methane in the presence of surface-active substances. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/6(89), 48-55. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.112313>