

ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОГО ГИДРАТА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ КОНДЕНСАТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

*М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда
(Институт теплофизики УрО РАН)*

Введение

При определенных термобарических условиях кристаллизация водных растворов гидрофобных газов приводит к образованию газовых гидратов, являющихся типичными представителями класса клатратных соединений. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся легкие углеводороды метанового ряда. Интерес к гидратам метана и его легких гомологов обусловлен существованием огромных запасов углеводородного сырья на Земле в газогидратном виде, перспективой его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в гидратном состоянии [1]. Хранение и транспортировка природного газа в виде гидратов рассматривается в настоящее время в качестве альтернативной технологии газификации [2, 3]. По имеющимся оценкам, для эксплуатации малых и средних по запасам газовых месторождений гидратная технология хранения и транспортировки экономически более эффективна по сравнению с технологиями сжиженного и сжатого газа [4, 5]. В ряде стран разработаны и введены в эксплуатацию опытно-промышленные установки по получению гидратов природного газа. Проводятся активные исследования по возможности использования гидратной технологии хранения и транспорта газа в связи с развитием водородной энергетики [6, 7].

Известные в настоящее время способы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений в лабораторном или технологическом оборудовании. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана

при температурах, близких к 0 °С, составляет десятки бар. Формирование кристаллогидрата в таких условиях требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Цель настоящей работы – исследование условий формирования гидратов метана и пропана в низкотемпературных аморфных слоях, полученных в вакууме при осаждении молекулярных пучков. Метод получения аморфных конденсатов твердых веществ осаждением молекулярных пучков широко применяется как в лабораторных исследованиях, так и на практике. Он позволяет достигать высоких скоростей конденсации и оказался эффективен для получения в стеклообразном состоянии таких веществ, которые не удается застекловать охлаждением расплава. Так, сформированные в условиях неравновесной конденсации стекла металлических и полупроводниковых веществ обладают ценными в практическом отношении электрическими и магнитными свойствами. Аморфные пленки воды и простых органических соединений, полученные конденсацией молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку, оказались удобны для экспериментального исследования процессов образования аморфных слоев и их устойчивости по отношению к кристаллизации [8–10]. При их нагревании четко проявляются эффекты стеклования. Стеклообразные конденсаты также служат удобными модельными объектами для экспериментального изучения кинетики кристаллизации в условиях, далеких от термодинамического равновесия. При низких температурах устойчивость таких конденсатов, которые представляют собой глубоко переохлажденную замороженную жидкость, обеспечивается высокой вязкостью и малой величиной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Нагревание стеклообразных конденсатов сопровождается стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией, при которой определяющую роль при фазовом превращении играет гомогенное зародышеобразование. Конденсацией молекулярных пучков удается получить аморфные слои водных растворов органических жидкостей [11] и газов [12, 13]. Кристаллизация водно-газовых конденсатов приводит к образованию гидратов [14]. В условиях глубокой метастабильности лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их

вытеснению движением фронта кристаллизации. Опыты с низкотемпературными конденсатами водно-метановой смеси показали возможность получения массивных образцов кристаллогидратов с высоким содержанием газа [12].

Описание эксперимента и результаты измерений

Аморфные конденсаты водных смесей метана и пропана получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Откачка паров азота из криостата позволяла понизить температуру подложки до 65 К. В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} мм рт. ст. Скорость осаждения составляла ~ 200 мкм/ч. Молекулярные пучки компонентов одновременно поступали в зону распыления по отдельным паропроводам. Толщина осажденных образцов составляла 0,05–0,1 мм. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Чистота газообразного метана составляла 99,99, пропана – 99,80 объемных процентов. Температура образца измерялась медь-константановой термопарой с точностью не хуже 0,5 К. Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик, который представлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления. Обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной 0,1 мм, высотой 1–3 мкм), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью 20×20 мм, толщиной 0,5 мм. В опыте наблюдали изменение емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь образца, осажденного на поверхность конденсатора. Измерения проводили в режиме непрерывного нагревания со скоростью 0,05 К/с на частоте электрического поля 1 кГц. По изменению диэлектрических свойств при изменении температуры судили о превращениях в образце. Тепловые эффекты, связанные с превращениями, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования T_g и кристаллизации T_c составляла ± 1 К. Состав двухкомпонентного конденсата при заданной температуре определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для этого образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой было наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся

газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Осаждение двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа позволяло получать образцы постоянного состава. Погрешность определения концентрации газа в конденсате двухкомпонентной смеси не превышала 3 %.

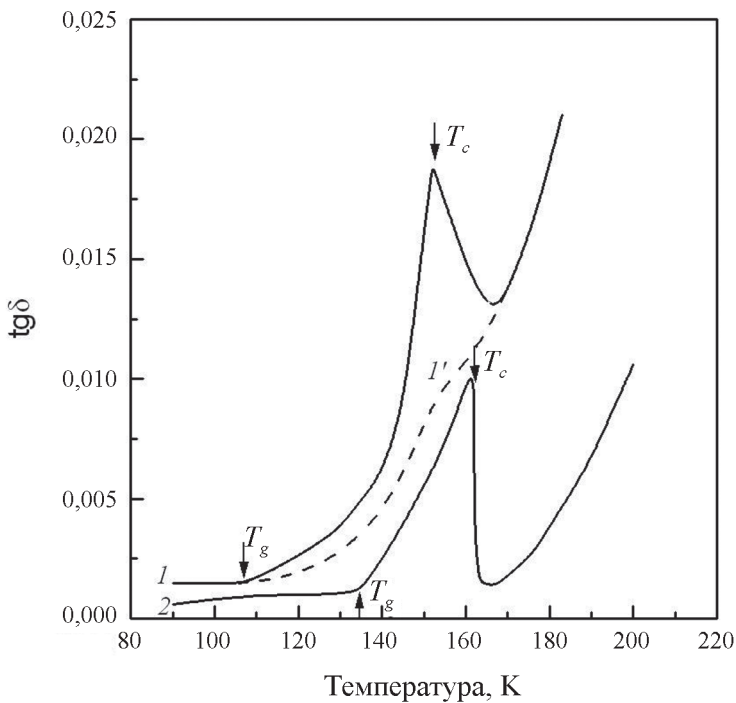


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь аморфного конденсата водной смеси метана (кривая 1). Штриховой участок (1') температурной зависимости (1) соответствует повторному охлаждению и последующему нагреванию образца после кристаллизации. Кривая 2 – температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для чистой воды

На рис. 1 показано изменение тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного конденсата водно-метановой смеси. Для сравнения на рисунке приведена температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ для конденсата чистой воды. Заметное возрастание $\operatorname{tg}\delta$ для воды при температуре выше 135 К связано со структурной релаксацией в области стеклования, а резкое уменьшение показаний датчика при температуре 162 К обусловлено кристаллизацией осажденного образца. Значения температур стеклования и кристаллизации воды, полученные при скорости нагревания конденсатов 0,05 К/с, находятся в хорошем согласии с данными дифференциально-термического анализа [15] и калориметрических исследований [16, 17]. Присутствие метана в образце приводит к понижению температуры стеклования на ~ 20 К, температуры кристаллизации на ~ 10 К по сравнению с их значениями для чистой воды. Штриховой участок 1' температурной зависимости 1 соответствует повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода кривой 1'. При стекловании и кристаллизации конденсата наблюдалось выделение метана, которое приводило к заметному падению вакуума в криостате. Это указывает на высокое содержание газа в неравновесных конденсатах, значительно превосходящее его содержание в закристаллизованных образцах. Нагревание конденсатов выше 200 К приводило к их испарению. Кривой 1 на рисунке отвечает максимально возможное содержание метана в конденсате, который был получен при осаждении с наибольшим расходом метана без нарушения вакуума в криостате. Кристаллизация аморфных конденсатов в условиях сильной метастабильности приводит к образованию гидрата метана. Концентрация метана в закристаллизованном образце составляла 12–15 массовых процентов. Это означает, что единичный объем газового гидрата содержит 120–160 объемов газообразного метана.

Осаждение конденсатов толщиной ~ 2 мм при скорости осаждения 1 мм/ч не приводило к изменению фазового состояния образца и не меняло характера поведения температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$. Образцы гидрата метана такой толщины были способны к устойчивому горению после их извлечения из криостата.

При атмосферном давлении сохранение гидрата наблюдали вплоть до температуры плавления образца. Газогидрат, полученный при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков, погружался в пентан при температуре ~ 150 К. Эффект самоконсервации обеспечивал сохранение гидрата в метастабильном состоянии выше температуры равновесной диссоциации (195 К). При температурах, близких к 0 °С, происходило разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

На рис. 2 показано поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании аморфного конденсата водно-пропановой смеси. Здесь же приведены температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него и показания дифференциальной термопары при нагревании конденсата. Температуры стеклования $T_g = 137$ К и кристаллизации $T_c = 166$ К низкотемпературных конденсатов двухкомпонентной смеси незначительно отличаются от их величин, найденных для чистой воды при выбранной скорости нагревания конденсатов. Превращениям в образце соответствует характерное поведение ДТА термограммы в области стеклования и при кристаллизации. Поглощение тепла в области стеклования представляет собой суммарный эффект, связанный со структурной релаксацией в образце и выделением метана, которое сопровождается релаксацией. Выделение газа при стекловании и кристаллизации, как и в случае с конденсатами водно-метановой смеси, приводило к падению вакуума в криостате. Температура пика тепловыделения при кристаллизации соответствует началу падения показаний емкостного датчика. Положение пика, а также значение температуры стеклования не зависело от условий осаждения аморфного образца, а определялось только скоростью его нагревания. Штриховые участки температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ и емкости датчика соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации.

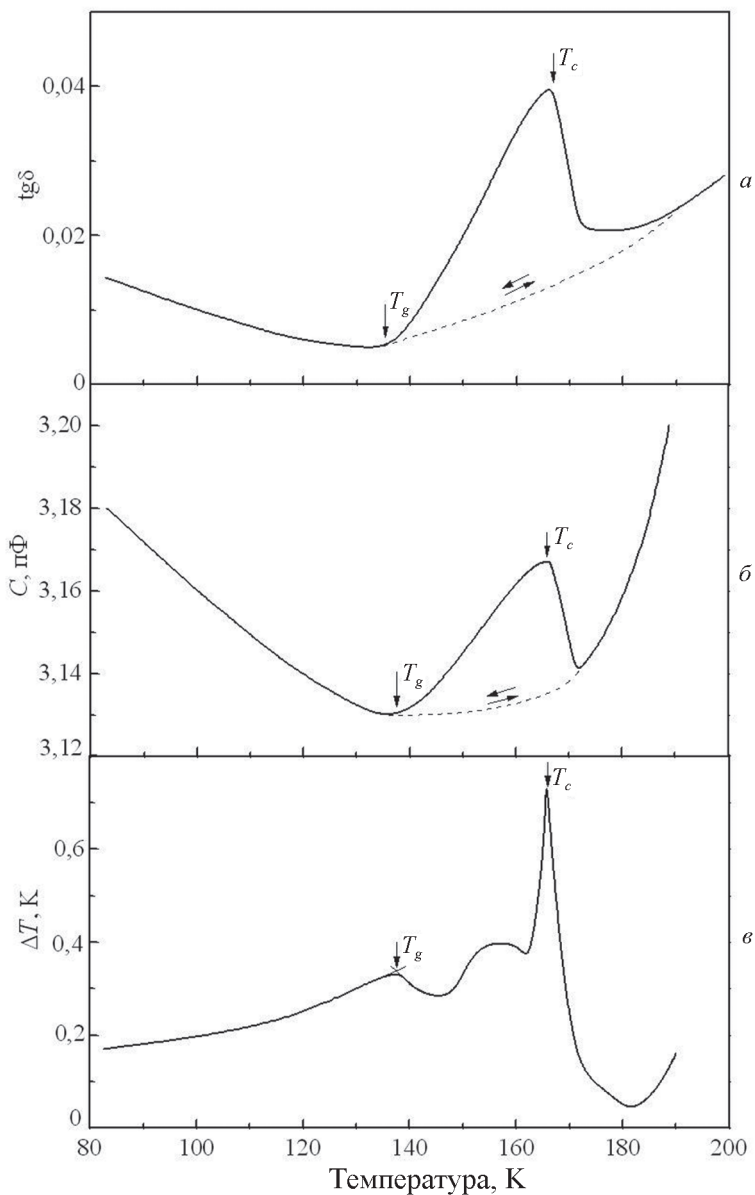


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), емкости датчика (б) и показания дифференциальной терморпары (в) при нагревании аморфного конденсата водно-пропановой смеси со скоростью 0,05 К/с

Как и в опытах с конденсатами водно-метановой смеси, кристаллизация водно-пропановых конденсатов приводит к образованию газового гидрата. Концентрация пропана в закристаллизованном образце составляла 10–13 массовых процентов. Это означает, что единичный объем газового гидрата содержит 50–70 объемов газообразного пропана. Осаждение массивных образцов при максимальных расходах газа не меняло характера показаний емкостного датчика и дифференциальной термопары при нагревании. Массивные образцы гидрата пропана были способны к устойчивому горению. При атмосферном давлении сохранение гидрата пропана наблюдалось вплоть до температуры диссоциации. При нагревании в среде пентана до температуры ~260 К наблюдалось разложение гидрата, которое сопровождалось интенсивным выделением газа.

Заключение

Исследование низкотемпературных неравновесных конденсатов вода-метан и вода-пропан, полученных осаждением молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом подложку, показало возможность формирования газовых гидратов в таких объектах. Кристаллизация конденсатов в условиях глубокой метастабильности приводит к формированию газовых гидратов. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их вытеснению движением фронта кристаллизации. Стеклование и кристаллизация сопровождается интенсивным выделением газа. Это свидетельствует о его высоком содержании в неравновесных конденсатах, значительно превосходящем содержание в гидратном состоянии. Осаждением конденсатов толщиной ~2 мм при скоростях 1 мм/ч были получены образцы гидратов метана и пропана, способные к устойчивому горению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00017-а) и Программы совместных исследований УрО РАН и СО РАН (проект № 12-Т-2-1002).

Список литературы

1. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gas / E.D. Sloan, C.A. Koh. – 3rd ed. – London: Taylor & Francis-CRC Press, 2007.
2. Gudmundsson J.S. Laboratory for Continuous Production of Natural Gas Hydrates / J.S. Gudmundsson, M. Parlaktuna, O.I. Levik, V. Andersson // *Annals of New York Academy of Sciences*. – 2000. – Vol. 912. – № 1. – P. 851–858.
3. Якушев В.С. Гидратные технологии для газификации регионов России / В.С. Якушев, В.Г. Квон, С.И. Долгаев, С.Е. Поденок, В.А. Истомина // *Газовая промышленность*. – 2009. – Вып. 640. – С. 75–79.
4. Kanda H. Economics and energy requirements on natural gas ocean transport in form of natural gas hydrate (NGH) pellets / H. Kanda, K. Uchida, K. Nakamura, T. Suzuki // *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Gas Hydrates*. – Trondheim, Norway, 2005. – P. 1275–1282.
5. Nogami T. Development of natural gas ocean transportation chain by means of natural gas hydrate (NGH) / T. Nogami, N. Oya, H. Ishida, H. Matsumoto // *Proc. of the 6th Intern. Conf. on Gas Hydrates*. – Vancouver, Canada, 2008.
6. Mao W.L. Hydrogen storage in molecular compounds / W.L. Mao, H.K. Mao // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2004. – 101(3). – P. 708–710.
7. Stobel T.A. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials / T.A. Stobel, C.A. Koh, E.D. Sloan // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – 261(1–2). – P. 382–389.
8. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
9. Коверда В.П. Кинетика кристаллизации аморфных пленок воды и органических жидкостей / В.П. Коверда, В.П. Скрипов, Н.М. Богданов // *Кристаллография*. – 1974. – Т. 19. – № 3. – С. 613–618.
10. Коверда В.П. Изучение аморфных слоев обычной и тяжелой воды в области стеклования / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, М.З. Файзуллин, Н.М. Богданов, В.П. Скрипов // *Физика и химия стекла*. – 1978. – Т. 4. – № 2. – С. 217–220.
11. Faizullin M.Z. Glass Transition and Crystallization of Water and Aqueous Solutions of Organic Liquids / M.Z. Faizullin, V.N. Skokov, V.P. Koverda // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2010. – Vol. 356. – № 23–24. – P. 1153–1157.
12. Файзуллин М.З. Синтез гидрата метана при низкотемпературной конденсации молекулярных пучков / М.З. Файзуллин, А.В. Решетников, В.П. Коверда // *Докл. РАН*. – 2010. – Т. 433. – № 5. – С. 622–624.

13. Файзуллин М.З. Стеклование и кристаллизация низкотемпературных аморфных конденсатов воды и водно-метановой смеси / М.З. Файзуллин, В.П. Коверда // ЖФХ. – 2012. – Т. 86. – № 2. – С. 286–291.

14. Пат. 2457010 Российская Федерация, 2010146944/05. Способ получения газовых гидратов / Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З. – заявл. 17.11.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.

15. McMillan J.A. Vitreous ice irreversible transformation during warm-up / J.A. McMillan, S.C. Los // Nature. – 1965. – Vol. 206. – № 22. – P. 806–807.

16. Suga H. Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds / H. Suga, S. Seki // J. Non-Crystalline Solids. – 1974. – Vol. 16. – № 2. – P. 171–194.

17. Hallbrucker A. Glass-liquid transition and the enthalpy of devitrification of annealed vapor-deposited amorphous solid water: a comparison with hyperquenched glassy water / A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93. – № 12. – P. 4986–4990.