

УДК 532.529

## УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В ВОДЕ С ПУЗЫРЬКАМИ ФРЕОНА-12 С ОБРАЗОВАНИЕМ ГИДРАТА ГАЗА

В. Е. Донцов, В. Е. Накоряков, А. А. Чернов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mail: dontsov@itp.nsc.ru

Экспериментально исследованы эволюция и отражение от твердой стенки ударной волны в газожидкостной среде, в которой имеют место процессы растворения и гидратообразования. Показано, что процессы растворения и гидратообразования за фронтом ударной волны умеренной амплитуды обусловлены дроблением газовых пузырьков, приводящим к резкому увеличению площади межфазной поверхности и уменьшению размера газовых включений. Исследованы механизмы гидратообразования за фронтом волны. Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за фронтом ударной волны со ступенчатым профилем.

**Ключевые слова:** ударная волна, газожидкостная среда, дробление, растворение, гидратообразование.

Одной из важнейших проблем, стоящих перед энергетическими компаниями, использующими в качестве энергоносителя природный газ, является эффективность его транспортировки и хранения. В отсутствие трубопровода перспективным способом перевозки газа является перевод его в газогидратное (твердое) состояние и транспортировка при атмосферном давлении и пониженной температуре ( $-10 \div -20$  °C) [1–4]. Согласно данным работ [1–4] газогидратная технология транспортировки и хранения природного газа экономически наиболее выгодна для небольших газовых месторождений и шельфовых месторождений природного газа. Оценки специалистов показывают, что около 80 % мировых запасов свободного природного газа находится в средних и малых месторождениях, причем около половины — в прибрежном шельфе. Газогидраты можно применять на тепловых электростанциях и в тех производствах, где требуется большое количество газа и необходимо уменьшать загрязнение окружающей среды.

Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыление струи, насыщенной газом, в атмосфере газа [5–7], интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом [6, 8], вибрационное воздействие на жидкость, насыщенную газом [9], ультразвуковое воздействие на среду [10]. Основным недостатком предложенных методов является низкая скорость образования газогидратов и как следствие низкая производительность установок, созданных на основе этих методов. Одним из возможных приложений данной технологии является опреснение минерализованных вод кристаллогидратным методом. Использование для этого гидратов фреонов технически наиболее просто и экономически выгодно [11]. В работе [11] представлены экспериментальные данные по скорости образования гидратов фреонов путем интенсивного перемешивания соленой воды с газовой фазой с целью ее опреснения.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-01-00142) и программы ОЭММПУ РАН № 4.13.8.

В работах [12–14] и ряде других описаны свойства газовых гидратов, основные закономерности, механизмы образования и типы их кристаллизации. Большое внимание уделено физико-химическим методам изучения как искусственно полученных, так и природных газовых гидратов.

В данной работе экспериментально изучено распространение ударных волн умеренной амплитуды в вертикальной ударной трубе, заполненной водой с пузырьками газа (фреона-12), при условии растворения и гидратообразования в волне. Исследованы процессы дробления газовых пузырьков, их растворения и образования гидрата фреона-12 за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками газа. Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за фронтом ударной волны со ступенчатым профилем и проведено сравнение с экспериментальными данными.

Опыты проводились на установке “ударная труба”. Рабочий участок представлял собой вертикально расположенную толстостенную стальную трубу длиной 1,5 м с внутренним диаметром 53 мм, ограниченную снизу твердой стенкой. Рабочий участок заполнялся жидкостью под вакуумом, что позволяло избежать появления пузырьков воздуха в воде. В нижней части рабочего участка по его периметру через отверстия диаметром 0,2 мм в жидкость вводились газовые пузырьки фреона-12. Такой способ ввода пузырьков позволил получить жидкость с достаточно большим объемным газосодержанием. В зависимости от объемного газосодержания средний радиус пузырьков составлял  $2 \div 3$  мм. В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода, насыщенная фреоном-12 до равновесного состояния, соответствующего начальным условиям (температуре и атмосферному давлению). Рабочий участок термостатировался путем прокачивания охлаждающей жидкости между наружной стенкой и кожухом рабочего участка. Снаружи кожух покрывался теплоизолирующим материалом. Для прокачки охлаждающей жидкости использовались термостат и холодильная машина. Температура жидкости в рабочем участке измерялась двумя термопарами, расположенными в верхней и нижней частях рабочего участка. Разность температур по длине рабочего участка не превышала  $0,2$  °С. Среднее по длине рабочего участка начальное объемное газосодержание  $\varphi_0$  вычислялось по изменению высоты столба жидкости в рабочем участке при введении в нее пузырьков газа. Размер пузырьков определялся путем фотографирования цифровым фотоаппаратом с дополнительной оптикой через оптические окна в верхней части рабочего участка. Разрешающая способность при съемке составляла  $6,5$  мкм/пиксел. Для фотографирования пузырьков за ударной волной использовалась лампа-вспышка, запускающаяся от генератора импульсов в заданный момент времени. Изменение времени задержки запускающего импульса позволяло получать фотографии пузырьков в жидкости через необходимый интервал времени за фронтом ударной волны. Длительность вспышки лампы составляла менее 1 мкс.

Волны давления ступенчатой формы создавались разрывом диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления длиной 2 м и рабочий участок. Диафрагма разрывалась пневматическим ножом в заданный момент времени. Профили волн давления регистрировались двумя пьезоэлектрическими датчиками давления (Д1, Д2) и тензодатчиком, расположенными вдоль рабочего участка и установленными заподлицо с его внутренней стенкой. Тензодатчик позволял измерять профиль давления на временах порядка 1 с. Профиль объемного газосодержания за ударной волной измерялся датчиком проводимости, расположенным в средней части рабочего участка. Датчик измерял осредненное по сечению рабочего участка и высоте 20 мм значение объемного газосодержания. Характерное время осреднения определялось временем прохождения волны через датчик и составляло менее  $0,2$  мс. Сигналы датчиков подавались на аналого-цифровой преобразователь и обрабатывались на компьютере.

Теоретически исследован процесс гидратообразования за фронтом ударной волны ступенчатой формы. Рассматривался объем насыщенной жидкости с пузырьками газа, которая в начальный момент времени подвергается ударно-волновому нагружению. Давление в среде меняется скачкообразно от значения  $P_0$  до значения  $P > P_0$ . Рассмотрим случай, когда при таком воздействии среда попадает в область фазовых состояний, в которой возможно гидратообразование.

Как и любой процесс кристаллизации, процесс гидратообразования включает флуктуационное зарождение центров кристаллизации (наиболее вероятное на свободной поверхности контакта газ — вода, т. е. на поверхности пузырьков) и последующий рост гидратной массы вокруг зародышей. При этом зарождение новых центров возможно как на чистой поверхности контакта (гомогенная нуклеация), так и на примесных частицах (гетерогенная нуклеация). Простые оценки показывают, что характерное время ожидания появления зародыша  $\tau_{hom} = 1/(J_{hom}\pi R_b^2) \approx 3,5$  мин [12] в гомогенном процессе на поверхности пузырька значительно больше времени гидратизации в эксперименте:  $\tau_h^{exp} = 1 \div 10$  мс ( $R_b$  — радиус пузырька;  $J_{hom}$  — частота гомогенной нуклеации). Это позволяет сделать вывод, что нуклеация зародышей в рассматриваемом процессе имеет гетерогенную природу. В данном случае зарождение центров кристаллизации происходит очень быстро, поэтому его можно считать мгновенным.

В процессе роста гидратной массы можно выделить две стадии. На первой стадии после зарождения центров кристаллизации происходит интенсивный рост поверхностно-пленочного гидрата до полного перекрытия свободной поверхности контакта газ — вода. Вторая стадия характеризуется объемно-диффузионным образованием гидрата, когда гидратообразователь диффундирует через гидратную пленку к воде. Если радиальная скорость роста гидратной пленки остается постоянной (при неизменных термодинамических условиях процесса), то объемно-диффузионное образование гидрата со временем экспоненциально замедляется (что обусловлено увеличением толщины пленки). При этом скорость объемно-диффузионного роста гидрата на несколько порядков меньше скорости роста поверхностно-пленочного гидрата.

В работе [14] отмечено, что при образовании газовых гидратов внутри движущегося в воде газового пузыря гидрат нарастает на поверхности в виде хлопьев, при этом стенки пузыря остаются гибкими. Установлено, что “одежда” из гидратных кристаллов, по-видимому, не является значительным препятствием для взаимодействия воды и газа и всегда имеется свободная поверхность контакта, т. е. объемно-диффузионная стадия роста гидратной массы фактически отсутствует.

С учетом сказанного выше в качестве механизма гидратообразования примем следующий механизм. Гидрат газа образуется на поверхности пузырьков. Нуклеация зародышей газогидрата происходит на гетерогенных центрах и полагается мгновенной. Кристаллы газогидрата имеют сферическую форму (в первом приближении), а скорость их роста  $v_h$  пропорциональна степени метастабильности среды, т. е. зависит от переохлаждения относительно равновесного состояния и описывается соотношением  $v_h = K\Delta T$ , где  $K$  — кинетический коэффициент;  $\Delta T$  — переохлаждение. Данное соотношение справедливо при  $t < (2Ku\Delta T/T_{eq})^{-1}a/(KT_{eq})^2$ ,  $Ku = L/(cT_{eq})$ , когда скрытой теплотой фазового перехода, выделяющейся вследствие роста зародыша, можно пренебречь. Здесь  $T_{eq}$  — равновесная температура гидратизации;  $a$  — температуропроводность жидкости;  $c$  — теплоемкость жидкости;  $L$  — теплота гидратизации;  $Ku$  — критерий Кутателадзе.

Очевидно, что рост гидратной массы приводит к уменьшению размера пузырьков, а следовательно, и их объемной концентрации  $\varphi$ :  $\varphi/\varphi_0 = V_b/V_{b0}$  ( $V_b$  — объем пузырьков). Найдем зависимость  $\varphi(t)$ , используя следующие соображения. Масса кристалла гидрата,

растущего на поверхности отдельного пузырька, определяется соотношением

$$m_h = \frac{4\pi}{3} \rho_h \left( \int_0^t v_h dt \right)^3,$$

где  $\rho_h$  — плотность гидрата. Следовательно, суммарная масса всех кристаллов гидрата  $M_b^h$  на поверхности пузырька и масса газа  $M_b^{gh}$ , содержащегося в них, равны соответственно  $M_b^h = 4\pi R_{b0}^2 N_s m_h$ ,  $M_b^{gh} = (\mu_g/\mu_h) M_b^h$  ( $N_s$  — поверхностная плотность активных центров зарождения;  $\mu_g$ ,  $\mu_h$  — молярная масса газа и гидрата соответственно).

Для нахождения массы газа в пузырьке  $M_b^g$  запишем соотношение материального баланса  $-dM_b^g/dt = dM_b^{gh}/dt$ . Данное уравнение необходимо дополнить уравнением состояния газа в пузырьке  $PV_b = (M_b^g/\mu_g)RT$ . Это позволяет найти зависимость объемного газосодержания от времени

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1 - \frac{4\pi N_s \rho_h RT K^3 \Delta T^3 t^3}{PR_{b0}\mu_h},$$

а также определить время  $\tau_h$ , за которое весь газ, содержащийся в пузырьках, перейдет в гидратное состояние:

$$\tau_h = \frac{1}{K\Delta T} \left( \frac{PR_{b0}\mu_h}{4\pi N_s \rho_h RT} \right)^{1/3}.$$

Отметим, что в представленной модели не учитывается столкновение зерен зародышей газогидрата в процессе их роста. Это происходит в момент времени  $t_*$ , который определяется из соотношения  $v_h t_* = (\pi N_s)^{-1/2} (\varphi(t_*)/\varphi_0)^{2/3}$ . Очевидно, что при  $t > t_*$  гидрат образует на поверхности пузырька сплошную пленку и суммарная скорость роста гидратной массы уменьшается. Количественное описание процесса на данном этапе затруднено из-за большого количества случайных факторов и трудноопределяемых параметров задачи (в частности, сложно учесть подвижность границы пузырька).

Экспериментально исследовано дробление газовых пузырьков фреона-12 в воде за ударной волной со ступенчатым профилем. На рис. 1 представлены фотографии пузырьков в моменты времени  $t_f$ , отсчитываемые с момента прихода ударной волны, при различных значениях относительной амплитуды  $\Delta P/P_0$  и температуре  $T = 16^\circ\text{C}$  ( $P_0$  — начальное давление перед волной). При малой амплитуде ударной волны ( $\Delta P/P_0 \approx 0,3$ ) происходит только формирование кумулятивных струй внутри пузырька, которые выходят с задней (относительно направления волны) кромки пузырька и деформируют его границу. С увеличением амплитуды волны ( $\Delta P/P_0 \approx 0,6$ ) кумулятивные струи выносят из начального пузырька часть газа и делят его на несколько фрагментов, соизмеримых по размеру с начальным пузырьком. Возникновение кумулятивных струй за ударными волнами в пузырьках обнаружено в работе [15].

При  $\Delta P/P_0 > 1$  наблюдается качественно иная картина дробления газовых пузырей. Как показано в работе [16], возникает неустойчивость границы раздела газ — жидкость из-за относительного движения (неустойчивость Кельвина — Гельмгольца), что приводит к дроблению газового пузырька на мелкие газовые включения ( $\Delta P/P_0 \approx 1,3$ ). Размер включений на порядок меньше начального размера пузырька.

Значение числа Вебера  $We = 2R_b \rho_g V^2/\sigma$  для данных параметров волны и среды близко к критическому, что подтверждает развитие неустойчивости Кельвина — Гельмгольца ( $V$  — относительная скорость газового пузырька за ударной волной;  $\rho_g$  — плотность газа;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости). При дальнейшем увеличении амплитуды волны такая неустойчивость приводит к дроблению газовых пузырьков на еще более мелкие

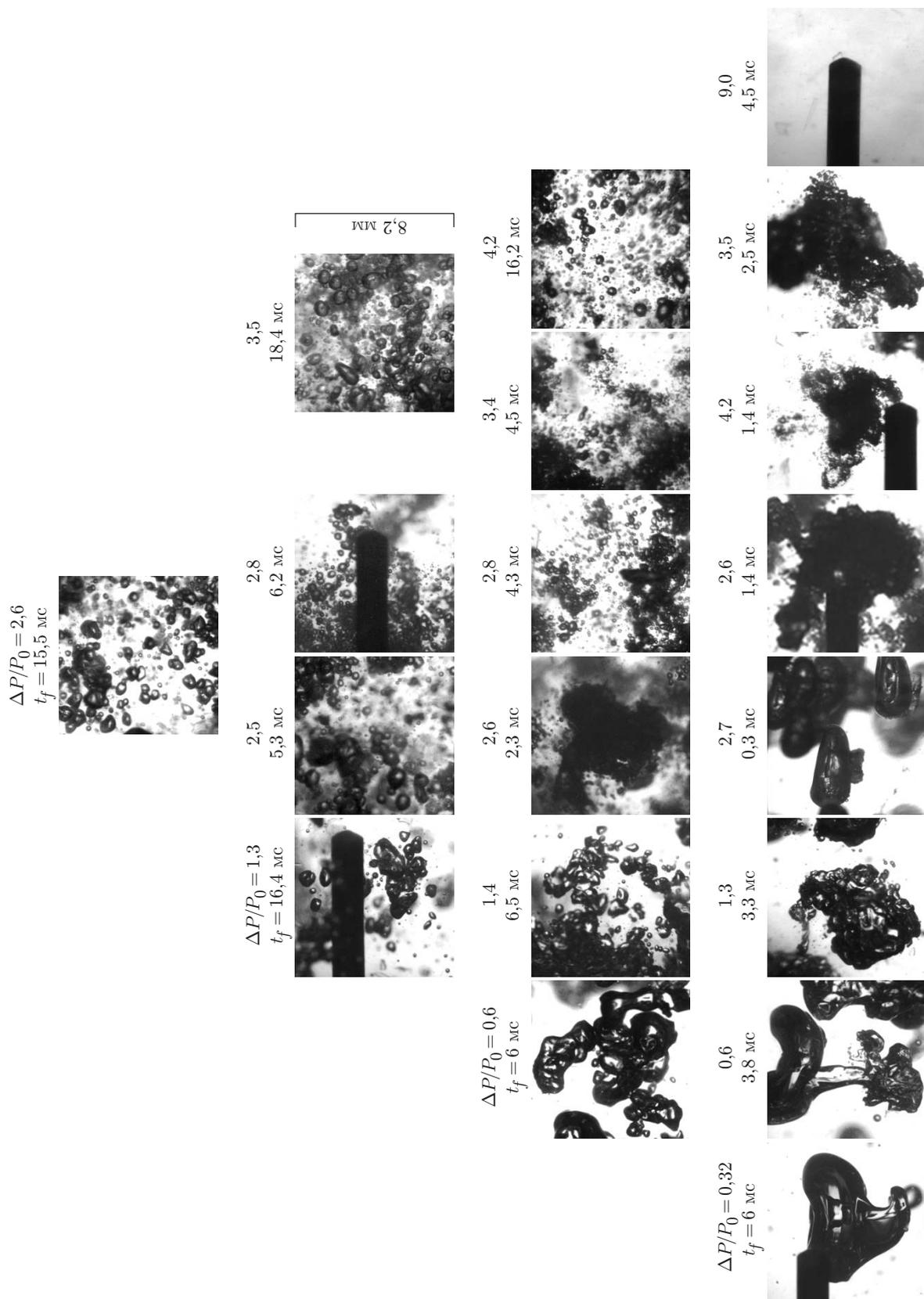


Рис. 1. Фотографии пузырьков за фронтом ударной волны ( $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$ )

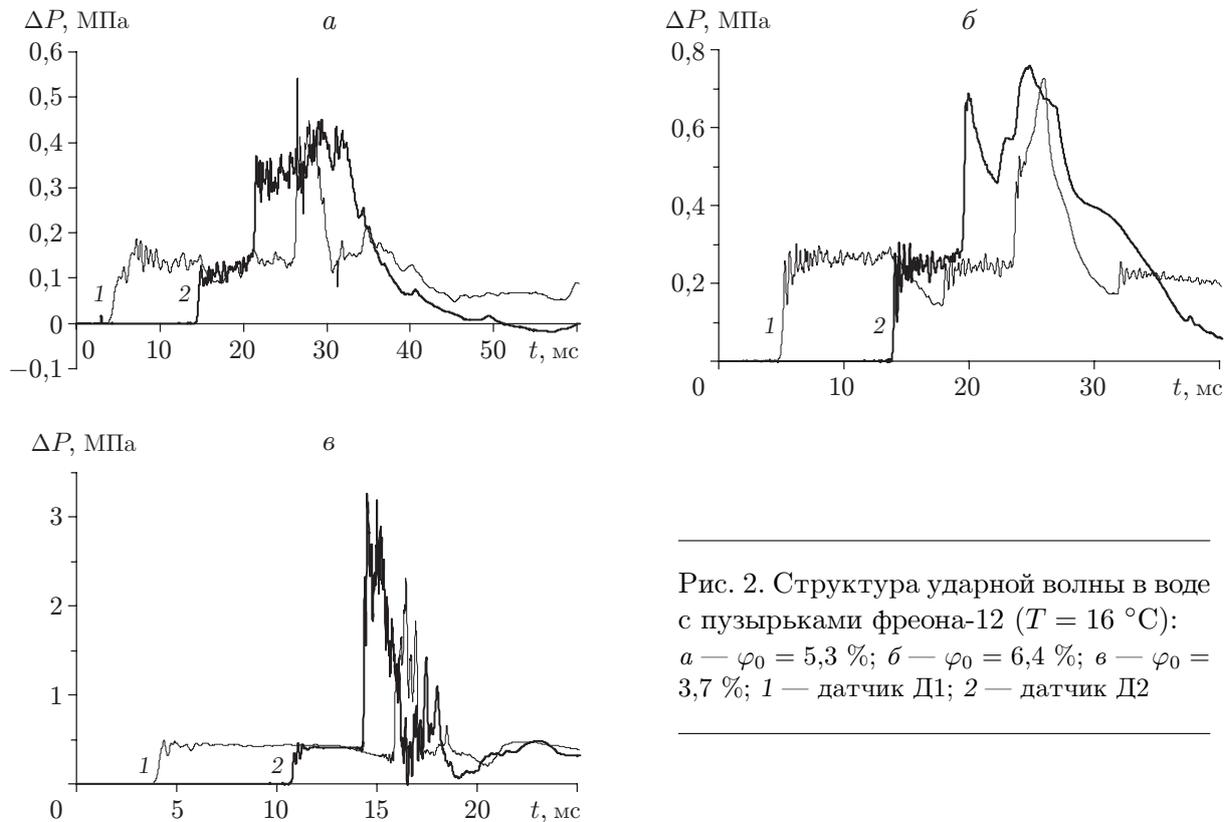


Рис. 2. Структура ударной волны в воде с пузырьками фреона-12 ( $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  
 а —  $\varphi_0 = 5,3\%$ ; б —  $\varphi_0 = 6,4\%$ ; в —  $\varphi_0 = 3,7\%$ ; 1 — датчик Д1; 2 — датчик Д2

фрагменты. На рис. 1 показано изменение геометрии газовых пузырьков при  $\Delta P/P_0 \approx 2,7$  в различные моменты времени за передним фронтом ударной волны. На переднем фронте волны ( $t_f = 0,3\text{ мс}$ ) возникают только кумулятивные струи в пузырьках, а межфазная граница практически не деформируется, в то время как за фронтом волны ( $t_f = 1,4\text{ мс}$ ) межфазная граница становится неустойчивой и с нее начинается отрыв мелких пузырьков. Через  $4 \div 5\text{ мс}$  за фронтом волны пузырьки практически полностью дробятся на отдельные фрагменты радиусом  $200 \div 400\text{ мкм}$ . Кроме того, в среде присутствует большое количество очень мелких пузырьков, радиус которых не превышает  $100\text{ мкм}$ . На больших временах за фронтом волны ( $t_f = 15,5\text{ мс}$ ) отдельные фрагменты газовых пузырьков уже достаточно равномерно распределены в жидкости.

С ростом амплитуды волны дробление пузырьков происходит более интенсивно и все большая часть газа переходит в пузырьки радиусом не более  $100\text{ мкм}$  ( $\Delta P/P_0 = 3,5 \div 4,0$ ). При амплитуде волны  $\Delta P/P_0 \approx 10$  происходит не только дробление газовых пузырьков, но и их полное растворение за фронтом волны в течение нескольких миллисекунд. На фотографии виден только стержень диаметром  $1,5\text{ мм}$ , необходимый для определения масштаба съемки.

Рассмотрим распространение и отражение от твердой стенки ударной волны в газожидкостной смеси при температуре  $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Так как эта температура выше критической температуры образования газогидрата фреона-12 ( $T_{cr} = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), то в ударной волне возможно только растворение газа в жидкости. При амплитудах падающей и отраженной волн, когда растворения газа в жидкости не происходит, амплитуда отраженной волны соответствует закону нелинейного отражения ударной волны от твердой стенки [17, 18] (рис. 2, а). С увеличением амплитуды волны начинается процесс растворения газа в жидкости в отраженной волне, что приводит к искажению ее профиля (рис. 2, б).

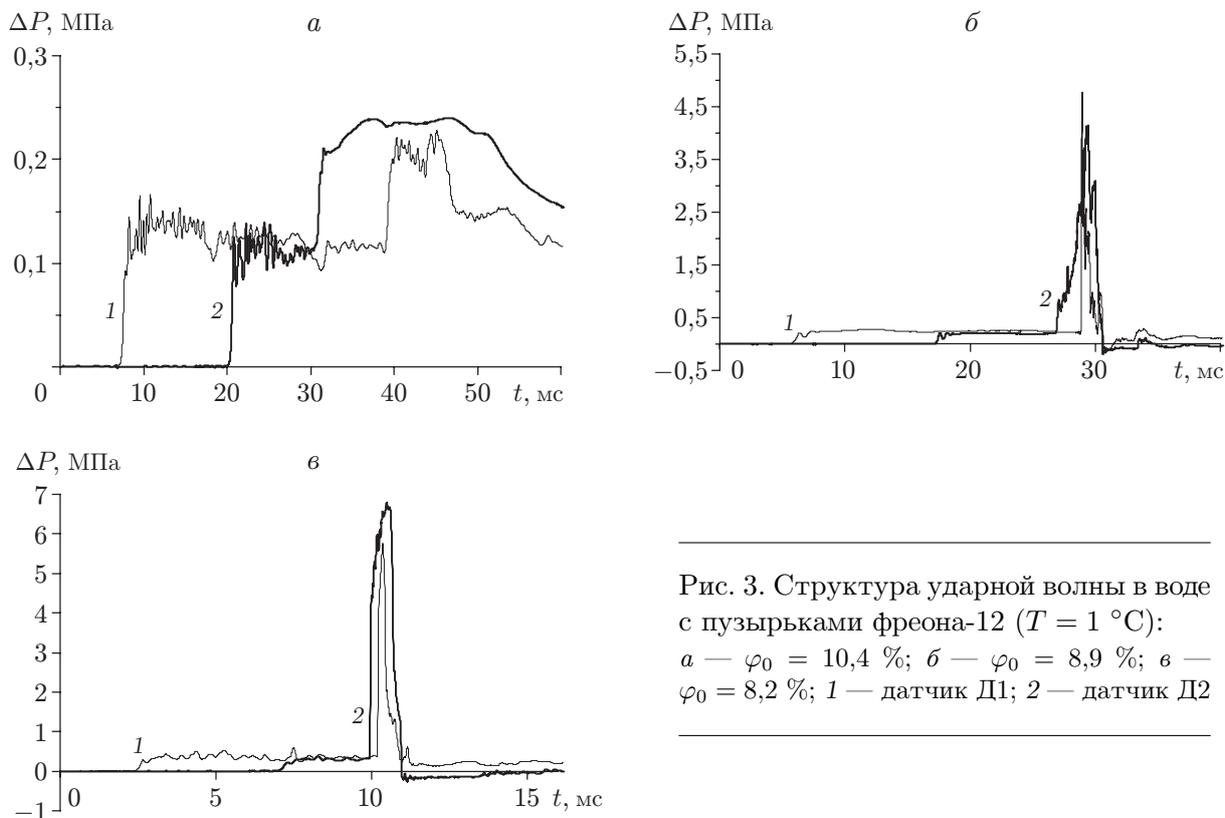


Рис. 3. Структура ударной волны в воде с пузырьками фреона-12 ( $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  
 а —  $\varphi_0 = 10,4\%$ ; б —  $\varphi_0 = 8,9\%$ ; в —  $\varphi_0 = 8,2\%$ ; 1 — датчик Д1; 2 — датчик Д2

Из-за растворения газа за фронтом отраженной волны возникает волна разрежения, что приводит к уменьшению амплитуды переднего фронта отраженной волны. В падающей волне растворение отсутствует и дисперсионные и диссипативные эффекты не оказывают влияния на структуру волны. Скорость падающей волны соответствует расчетной адиабатической скорости ударной волны [19, 20]. При дальнейшем увеличении амплитуды падающей ударной волны газ практически полностью растворяется на фронте отраженной волны, что обуславливает увеличение амплитуды отраженной от твердой стенки волны (рис. 2, в). В то же время с ростом амплитуды волны увеличивается ее диссипация, в результате чего передний фронт падающей ударной волны по мере ее распространения затухает и соответственно скорость уменьшается.

Рассмотрим распространение и отражение от твердой стенки ударной волны в газожидкостной смеси при температуре  $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эта температура ниже равновесной температуры образования газогидрата фреона-12 при атмосферном давлении ( $T_{eq} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), следовательно, в ударной волне возможно гидратообразование. Как показано ниже, уже при амплитуде волны  $\Delta P/P_0 \approx 1$  за фронтом отраженной волны происходит растворение и гидратообразование, что приводит к дополнительной диссипации отраженной волны. В результате амплитуды отраженных волн даже меньше амплитуд падающих волн на обоих датчиках давления (рис. 3, а). При увеличении амплитуды волны начинается процесс гидратообразования в падающей волне, а на фронте отраженной волны газ полностью гидратируется (рис. 3, б). Видно, что процесс гидратизации приводит к более существенному усилению отраженной волны, чем процесс растворения (см. рис. 2, б). Это обусловлено тем, что скорость гидратизации газа за ударной волной значительно больше скорости растворения газа в жидкости. При дальнейшем увеличении амплитуды ударной волны газ практически полностью гидратируется на фронте падающей волны и отра-

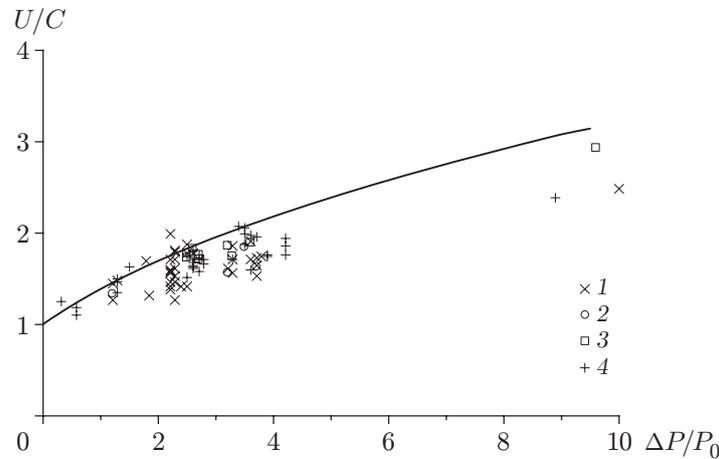


Рис. 4. Зависимость скорости ударной волны в воде с пузырьками фреона-12 от ее амплитуды:

1 —  $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 —  $T = 4,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3 —  $T = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4 —  $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$

женная волна распространяется по жидкости с частицами газогидрата со скоростью звука в жидкости (рис. 3, в). В этом случае закон отражения ударной волны соответствует закону отражения волны конденсации от твердой стенки в парожидкостной среде [17, 18]. На структуру падающей ударной волны процесс гидратизации за ее передним фронтом не влияет.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость скорости ударной волны в жидкости с пузырьками газа  $U$  от ее амплитуды при различных значениях температуры среды. Линия соответствует результатам расчета адиабатической скорости ударной волны по формуле [19]  $U/C = ((\gamma + 1)\Delta P/(2\gamma P_0) + 1)^{1/2}$ , где  $C$  — низкочастотная адиабатическая скорость звука в газожидкостной смеси;  $\gamma$  — показатель адиабаты. Видно, что экспериментальные данные для разных температур среды практически совпадают и согласуются с результатами расчета. Следовательно, процесс растворения и гидратизации газа в жидкости за ударной волной в исследованном диапазоне параметров волн и среды практически не оказывает влияния на скорость ее переднего фронта. Отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой с ростом амплитуды ударной волны обусловлено затуханием переднего фронта этой волны. Амплитуда ударной волны в опытах находилась по среднему давлению за фронтом волны, скорость волны определяется амплитудой переднего фронта волны, который вследствие затухания меньше среднего давления за фронтом волны.

Для исследования процессов растворения и гидратизации газа за фронтом ударной волны измерялся профиль объемного локального газосодержания за волной. На рис. 5 линия 1 соответствует профилю локального объемного газосодержания в жидкости при температуре  $T = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$  и различных амплитудах ударной волны. Поскольку при данной температуре не происходит образования газогидратов, объемное газосодержание в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью и растворимостью газа. На рис. 5, а представлен профиль локального объемного газосодержания в жидкости при малой амплитуде волны, когда газ не растворяется за ударной волной. Непосредственно за фронтом падающей ударной волны газ сжимается адиабатически, так как пузырьки еще не дробятся и время тепловой релаксации газа в пузырьках значительно больше длительности переднего фронта. По мере дробления пузырьков за фронтом волны происходит тепловая релаксация, объемное газосодержание уменьшается и приближается к значениям, соот-

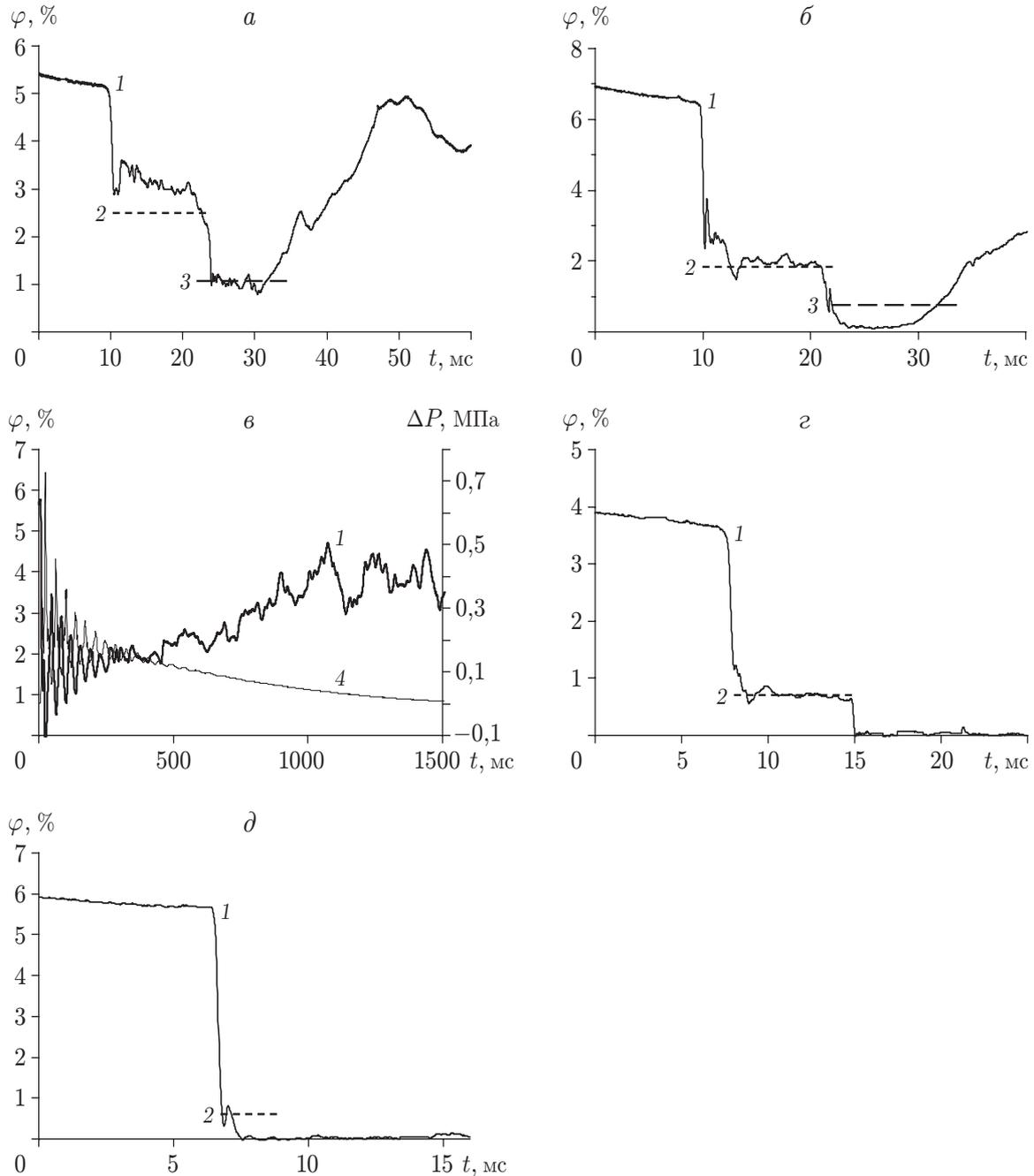


Рис. 5. Профили локального объемного газосодержания в воде и давления в среде за фронтом ударной волны ступенчатой формы ( $T = 16^\circ\text{C}$ ):

*a* —  $\Delta P/P_0 = 1,3$ ,  $\varphi_0 = 5,3$  %; *б* —  $\Delta P/P_0 = 2,5$ ,  $\varphi_0 = 6,4$  %; *в* —  $\Delta P/P_0 = 2,6$ ,  $\varphi_0 = 5,8$  %; *г* —  $\Delta P/P_0 = 4,2$ ,  $\varphi_0 = 3,7$  %; *д* —  $\Delta P/P_0 = 9$ ,  $\varphi_0 = 5,8$  %; 1 — объемное газосодержание; 2 — изотермическое сжатие пузырьков в ударной волне; 3 — то же в отраженной ударной волне; 4 — давление в среде

ветствующим изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне (линия 2). В момент прихода фронта отраженной от твердого дна волны наблюдается еще одно скачкообразное уменьшение объемного газосодержания. Так как в этот момент пузырьки уже раздроблены, газ сжимается изотермически и значения объемного газосодержания приближаются к значениям, соответствующим изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне (линия 3). Вслед за отраженной волной приходит волна разрежения (см. рис. 2,а), и объемное газосодержание восстанавливается до прежнего значения.

С увеличением амплитуды волны дробление пузырьков в ударной волне происходит за меньшее время и тепловая релаксация приводит к уменьшению времени достижения значения объемного газосодержания, соответствующего изотермическому сжатию (линия 2 на рис. 5,б). Видно, что за падающей волной растворения газа не происходит и объемное газосодержание остается постоянным до прихода отраженной волны. За фронтом отраженной волны газ изотермически сжимается до значений  $\varphi$ , соответствующих изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне (линия 3), и затем практически весь растворяется. На рис. 5,в представлены профили объемного газосодержания (линия 1) и давления, регистрируемого тензодатчиком (линия 4), на больших временах за фронтом волны. Видно, что в волне разрежения, следующей за отраженной волной, происходит дегазация жидкости и расширение газовой фазы. За время  $t = 1,5 \div 2,0$  с давление в среде понижается до начального значения  $P_0$  (линия 4), а объемное газосодержание полностью не восстанавливается (линия 1). Следовательно, часть газа (приблизительно 1/3) осталась в растворенном метастабильном состоянии.

При дальнейшем увеличении амплитуды падающей ударной волны газ изотермически сжимается за ее передним фронтом и практически полностью растворяется во фронте отраженной волны. Как показано выше (см. рис. 2,в), это приводит к увеличению амплитуды отраженной от твердой стенки волны (рис. 5,г). При этом после прихода волны разрежения дегазации жидкости не происходит и газ остается в метастабильном состоянии в течение времени наблюдения (2 с). При дальнейшем увеличении амплитуды ударной волны можно достичь полного растворения газа за передним фронтом ударной волны (рис. 5,д).

Рассмотрим процесс гидратообразования за фронтом ударной волны. Отметим, что при изменении температуры растворимость фреона-12 в воде в исследованном диапазоне температур изменяется незначительно и составляет около 2 % на 1 °С. На рис. 6 линия 1 соответствует профилю локального объемного газосодержания в жидкости при температуре  $T = 1$  °С и различной амплитуде ударной волны. Равновесное давление гидратообразования фреона-12 в воде при  $T = 1$  °С составляет приблизительно 0,05 МПа. Следовательно, при  $P_0 = 0,1$  МПа среда находится в переохлажденном (относительно равновесного) состоянии и переохлаждение составляет 4 °С. На рис. 6,а представлен профиль локального объемного газосодержания в жидкости при малой амплитуде волны, соответствующей амплитуде волны на рис. 3,а. По мере дробления пузырьков за фронтом волны вследствие тепловой релаксации объемное газосодержание уменьшается до значений, соответствующих изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне (линия 2). В момент прихода фронта отраженной от твердого дна волны наблюдается еще одно скачкообразное уменьшение объемного газосодержания до значений, соответствующих изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне (линия 3), как и на рис. 5,а. Однако в отличие от рис. 5,а в отраженной волне примерно той же амплитуды объемное газосодержание в жидкости уменьшается. Это обусловлено частичным растворением газа (так как с уменьшением температуры при постоянном давлении растворимость фреона в воде увеличивается) и его гидратизацией. Однако при малых амплитудах волн процесс гидратизации газа является метастабильным. После прихода волны разрежения в точку измерения объемное газосодержание начинает увеличиваться и через  $1 \div 2$  с достигает начального

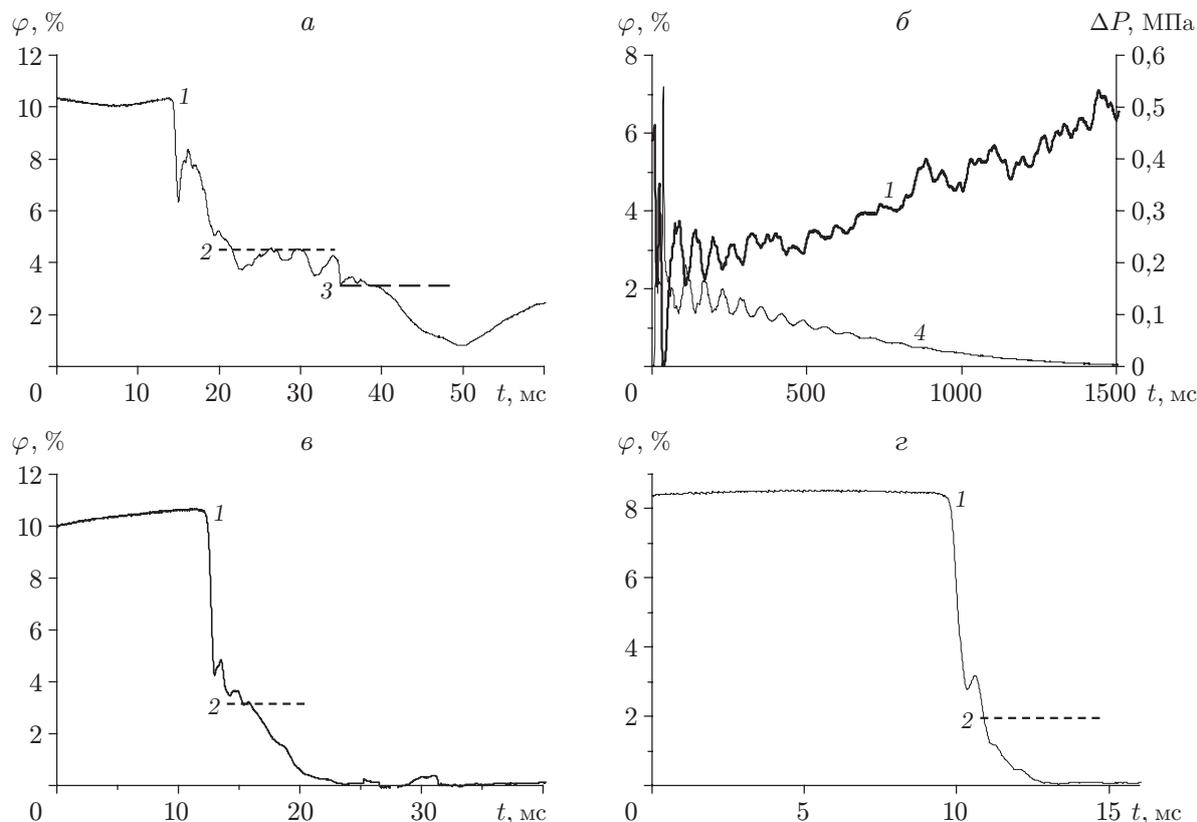


Рис. 6. Профили локального объемного газосодержания в воде и давления в среде за фронтом ударной волны ступенчатой формы ( $T = 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ):

$a$  —  $\Delta P/P_0 = 1,3$ ,  $\varphi_0 = 10,4 \%$ ;  $б$  —  $\Delta P/P_0 = 1,8$ ,  $\varphi_0 = 6,2 \%$ ;  $в$  —  $\Delta P/P_0 = 2,5$ ,  $\varphi_0 = 10,7 \%$ ;  $г$  —  $\Delta P/P_0 = 3,3$ ,  $\varphi_0 = 8,4 \%$ ; 1 — объемное газосодержание; 2 — изотермическое сжатие пузырьков в ударной волне; 3 — то же в отраженной ударной волне; 4 — давление в среде

значения (линия 1 на рис. 6,б). Следовательно, после прихода волны разрежения произошло разложение газогидрата, и в дальнейшем параметры газа соответствуют давлению в среде.

На рис. 6,в,г представлены профили локального объемного газосодержания при умеренной амплитуде падающей ударной волны (линии 1). Видно, что в отличие от кривых для соответствующих амплитуд на рис. 5,б,г за передним фронтом волны начинается интенсивное уменьшение объемного газосодержания, обусловленное процессом гидратообразования. Характерное время полной гидратизации газа за ударной волной составляет несколько миллисекунд, а скорость роста газогидрата на несколько порядков больше скоростей объемно-диффузионного роста газогидратов, полученных в [11–14]. Таким образом, можно предположить, что в процессе сорбционного роста гидратной пленки на поверхности газового пузырька, который определяется кинетическими параметрами и характеризуется высокой скоростью, происходит полный переход газа в пузырьках в гидратную пленку либо разрушение гидратной пленки. Далее на межфазной границе газ — жидкость формируется новая гидратная пленка и происходит образование газогидрата, минуя объемно-диффузионную стадию роста. Возможно формирование гидратной пленки на поверхности пузырька в виде хлопьев. В этом случае гидратная пленка не препятствует прохождению к границе раздела жидкой и твердой фаз, что способствует образованию новой гидратной пленки.

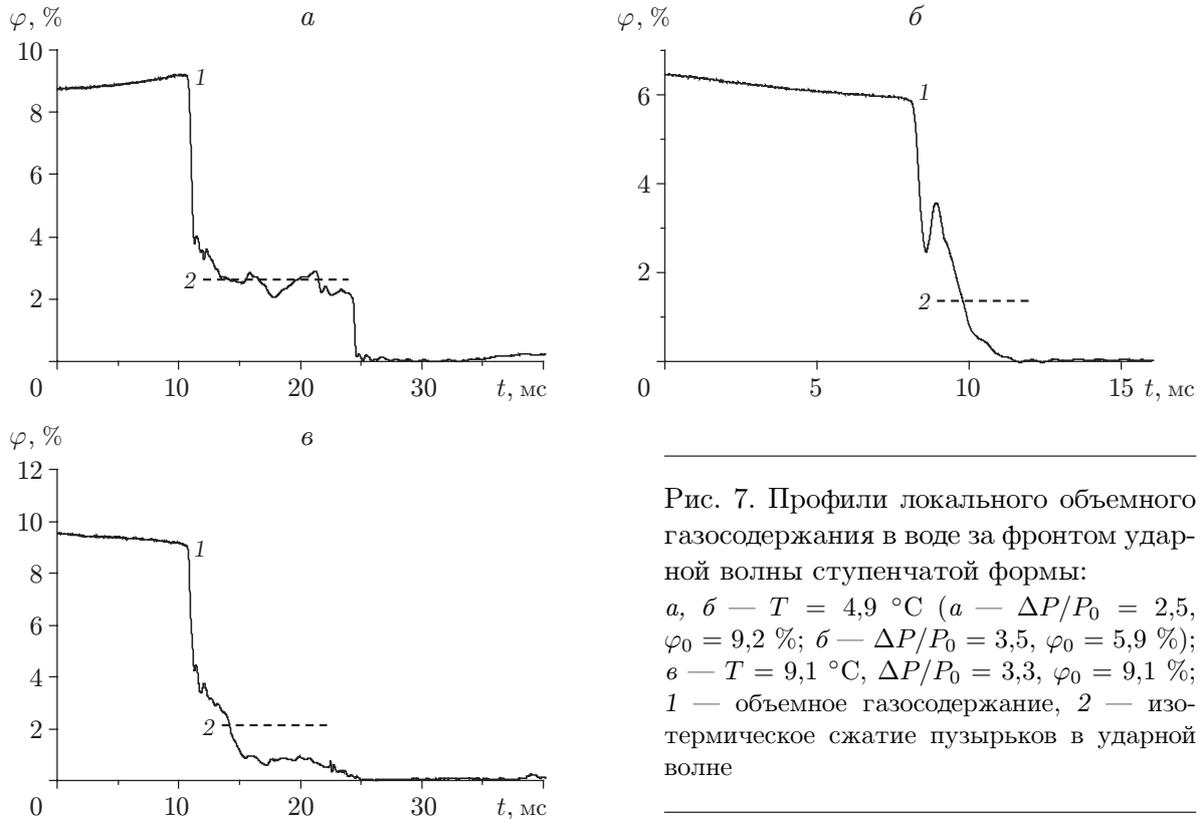


Рис. 7. Профили локального объемного газосодержания в воде за фронтом ударной волны ступенчатой формы:

*a, б* —  $T = 4,9 \text{ }^\circ\text{C}$  (*a* —  $\Delta P/P_0 = 2,5$ ,  $\varphi_0 = 9,2 \%$ ; *б* —  $\Delta P/P_0 = 3,5$ ,  $\varphi_0 = 5,9 \%$ );  
*в* —  $T = 9,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta P/P_0 = 3,3$ ,  $\varphi_0 = 9,1 \%$ ;  
 1 — объемное газосодержание, 2 — изотермическое сжатие пузырьков в ударной волне

С ростом амплитуды волны время перехода газа в гидратное состояние за фронтом волны уменьшается. При достаточно большой амплитуде волны ( $\Delta P/P_0 \approx 10$ ) время гидратизации газа за ударной волной становится сравнимым с временем дробления газовых пузырьков. В этом случае процесс гидратообразования, как и процесс растворения (см. рис. 5, *d*), определяется временем дробления газовой фазы за фронтом ударной волны.

Исследуем влияние температуры среды на процесс гидратообразования. На рис. 7, *a, б* представлены профили локального объемного газосодержания в жидкости при различной амплитуде волны и температуре среды  $T = 4,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эта температура близка к равновесной температуре гидратообразования при атмосферном давлении ( $T_{eq} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  при  $P_0 = 0,1 \text{ МПа}$ ). На рис. 7, *a* показан профиль объемного газосодержания за ударной волной с амплитудой  $\Delta P/P_0 = 2,5$  (линия 1). Из результатов сравнения с профилем объемного газосодержания на рис. 6, *в* следует, что увеличение температуры среды при постоянном значении амплитуды волны приводит к прекращению процесса гидратизации за падающей ударной волной на исследуемых временах. Таким образом, в процессе гидратизации газа величина переохлаждения за ударной волной относительно равновесного состояния является определяющей. С увеличением амплитуды ударной волны начинается процесс гидратообразования в падающей ударной волне, однако его скорость меньше, чем при температуре среды  $T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 7, *б*). На рис. 7, *в* показан профиль объемного газосодержания за ударной волной с амплитудой  $\Delta P/P_0 = 3,3$  в среде при  $T = 9,1 \text{ }^\circ\text{C}$  (линия 1). Из результатов сравнения профилей объемного газосодержания на рис. 6, *г* и рис. 7, *б* следует, что дальнейшее увеличение температуры среды приводит к более значительному уменьшению скорости гидратообразования. При данной амплитуде ударной волны газ не успевает полностью перейти в газогидратное состояние до прихода отраженной волны.

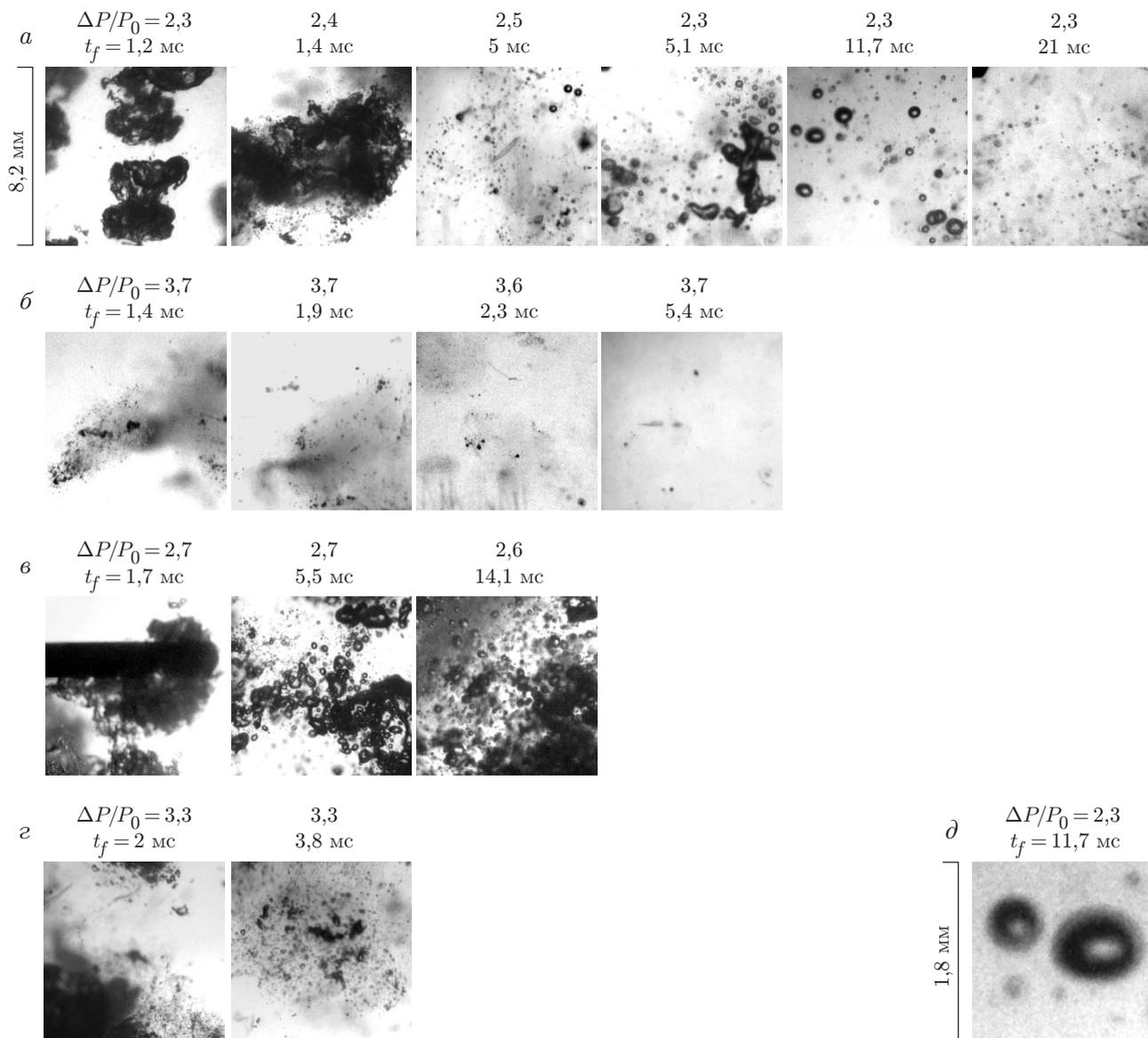


Рис. 8. Фотографии пузырьков за фронтом ударной волны:  
 а, б, д —  $T = 1$  °С; в, з —  $T = 6$  °С

При увеличении температуры среды до значения  $T = 11$  °С процесс гидратообразования за ударной волной прекращается. Это обусловлено невозможностью достижения необходимого уровня метастабильности за фронтом ударной волны, так как температура  $T_{cr} = 12$  °С является критической температурой образования газогидрата фреона-12.

Рассмотрим поведение газовых пузырьков за фронтом ударной волны в среде при температуре  $T = 1$  °С и различной амплитуде волны (рис. 8, а, б). При  $t_f = 1 \div 2$  мс и  $\Delta P/P_0 \approx 2,4$  пузырьки сжимаются и дробятся (как и при  $T = 16$  °С) без процесса гидратообразования (рис. 8, а). С увеличением времени  $t_f$  начинается процесс гидратообразования, что приводит к резкому уменьшению содержания газовой фазы в жидкости ( $t_f \approx 5$  мс). При сравнении фотографий пузырьков в случае  $t_f \approx 5$  мс видно, что скорость гидратообразования существенно изменяется даже при малом изменении амплитуды волны. При  $t_f > 10$  мс наблюдаются лишь отдельные газовые пузырьки, а основная часть газа уже перешла в газогидратное состояние, что соответствует поведению профиля локального

объемного газосодержания (см. рис. 6,в). Разрешающая способность оптической системы позволяет различать пузырьки радиусом не менее  $10 \div 20$  мкм, поэтому отдельные частицы газогидрата на представленных фотографиях не видны. Однако на пузырьках радиусом  $200 \div 300$  мкм в процессе гидратообразования заметны более светлые каемки на фоне черной границы газовых пузырьков. На рис. 8,д показаны два пузырька в увеличенном масштабе. Вблизи границы пузырька хорошо видны полупрозрачные каемки, которые, по-видимому, состоят из отдельных частиц газогидрата.

На рис. 8,б представлены фотографии пузырьков в жидкости при  $\Delta P/P_0 \approx 3,7$ . Уже при  $t_f = 1,4 \div 1,9$  мс газовый пузырек практически полностью раздробился и гидратизировался, что соответствует поведению профиля локального газосодержания (см. рис. 6,з). Видны лишь отдельные мелкие пузырьки и частицы газогидрата в месте расположения пузырьков перед дроблением. При больших временах ( $t_f = 5,4$  мс) виден лишь серый фон, что обусловлено присутствием частиц газогидрата.

На рис. 8,в,г представлены фотографии пузырьков за фронтом волны с амплитудой  $\Delta P/P_0 \approx 2,7; 3,3$  соответственно при  $T = 6$  °С. Поведение газовых пузырьков на рис. 8,в соответствует поведению пузырьков за волной такой же амплитуды в среде без гидратообразования (см. рис. 1). Такое поведение газовой фазы соответствует также профилю объемного газосодержания на рис. 7,а, когда процесса гидратизации газа за падающей ударной волной не наблюдается. С увеличением амплитуды волны за фронтом ударной волны процесс гидратообразования также имеет место (рис. 8,з), однако его интенсивность значительно меньше, чем при  $T = 1$  °С. Это обусловлено уменьшением величины переохлаждения с ростом температуры среды относительно равновесного состояния за ударной волной.

На рис. 9 показана экспериментальная зависимость времени гидратизации газа  $\tau_h$  за фронтом ударной волны от ее амплитуды, а также результаты расчета по предложенной модели при различной температуре среды. Время гидратизации газа в экспериментах определялось от переднего фронта волны до уровня  $0,1\varphi_1$  ( $\varphi_1 = (P_0/P_1)\varphi_0$  — расчетное объемное газосодержание за фронтом ударной волны при изотермическом сжатии пузырь-

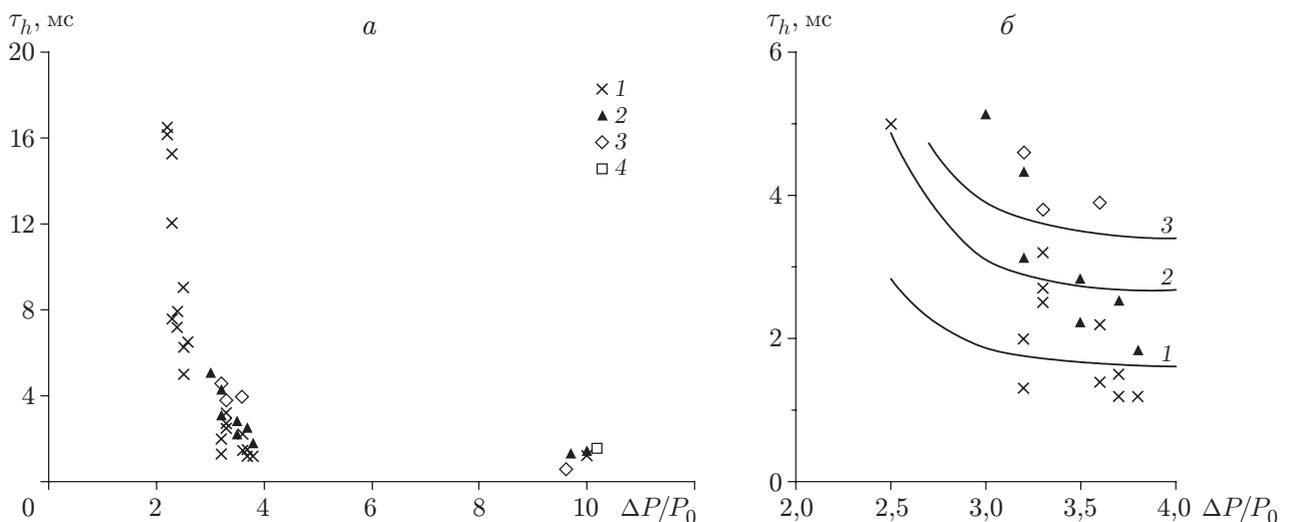


Рис. 9. Зависимость времени гидратизации газа за фронтом ударной волны со ступенчатым профилем от ее амплитуды:

точки — экспериментальные данные; линии — результаты расчета; 1 —  $T = 1$  °С; 2 —  $T = 4,9$  °С; 3 —  $T = 6$  °С; 4 —  $T = 9,1$  °С

ков;  $\varphi_0$  — начальное объемное газосодержание;  $P_1 = P_0 + \Delta P$  — давление за фронтом ударной волны). С ростом амплитуды ударной волны уменьшается время гидратизации, что обусловлено дроблением газовых пузырьков и ростом давления за фронтом ударной волны. Дробление пузырьков приводит к резкому уменьшению размера газовых включений и увеличению межфазной поверхности, а рост давления за фронтом волны вызывает увеличение переохлаждения относительно равновесного состояния за ударной волной и соответственно уровня метастабильности. На рис. 9 видно, что образование газогидратов начинается с некоторого минимального значения амплитуды волны. При температуре среды  $T = 1$  °С граничное значение амплитуды ударной волны  $\Delta P/P_0 \approx 2$ , что близко к граничному значению амплитуды волны, при котором происходит дробление газовых пузырьков на мелкие газовые включения (см. рис. 1). С увеличением температуры среды минимальное значение амплитуды волны, при котором происходит образование газогидратов, увеличивается. При температуре среды  $T = 4,9$  °С и амплитуде ударной волны  $\Delta P/P_0 \approx 2,5$  образования газогидратов за фронтом падающей ударной волны на исследуемых временах не происходит и граничное значение амплитуды ударной волны находится в диапазоне  $\Delta P/P_0 = 2,5 \div 3,0$ . При  $T = 9,1$  °С и  $\Delta P/P_0 \approx 3,5$  за фронтом падающей ударной волны образуются газогидраты, но в исследуемом диапазоне времени не успевает гидратизироваться даже 90 % газа. При больших амплитудах волн ( $\Delta P/P_0 \approx 10$ ), когда степень метастабильности достаточно велика, время гидратизации газа определяется в основном временем дробления газовых пузырьков за фронтом волны.

Ниже приведены результаты расчета процесса гидратизации фреона-12 по предложенной модели. Расчеты проводились при температурах  $T = 1; 4,9; 6$  °С и начальном давлении  $P_0 = 0,1$  МПа. Радиус пузырьков варьировался в зависимости от  $\Delta P/P_0$  в соответствии с экспериментом (от 400 мкм при  $\Delta P/P_0 \approx 2,5$  до 100 мкм при  $\Delta P/P_0 \approx 4$ ). Поскольку в литературе отсутствуют необходимые данные о кинетическом коэффициенте  $K$  процесса гидратизации, в расчетах использовалось значение кинетического коэффициента процесса кристаллизации воды  $K = 10^{-3}$  м/(с · К). Количество активных центров зарождения полагалось равным среднему количеству примесных частиц в водопроводной воде:  $N_s = 10^8$  м<sup>-2</sup>.

На рис. 9, б представлены расчетная и экспериментальная зависимости времени гидратизации  $\tau_h$  от амплитуды ударной волны. Видно, что даже достаточно упрощенная модель качественно описывает основные закономерности процесса гидратообразования за ударной волной. Расчеты подтверждают, что уменьшение времени гидратизации при увеличении  $\Delta P/P_0$  обусловлено в основном уменьшением характерного размера газовых включений за ударной волной вследствие дробления газовых пузырьков, а увеличение времени гидратизации при увеличении температуры вызвано уменьшением величины переохлаждения, при которой идет процесс.

На рис. 10 представлены расчетные профили относительного объемного газосодержания в процессе гидратизации за фронтом ударной волны при различных параметрах волны и среды. Как показано выше, представленная модель позволяет определить лишь момент столкновения отдельно растущих зерен газогидрата. Получить количественные характеристики процесса при  $t > t_*$  не представляется возможным. Тем не менее приведенные расчетные кривые качественно соответствуют экспериментальным профилям объемного газосодержания за фронтом ударной волны на рис. 6, в, г. Следует отметить, что для больших радиусов пузырька момент столкновения зерен газогидрата на поверхности пузырька  $t_*$  наступает при больших газосодержаниях, чем для малых. Это приводит к тому, что в экспериментах большие пузырьки гидратизируются медленнее, чем предсказывает расчет, что и наблюдается при малых значениях  $\Delta P/P_0$  (см. рис. 9, б).

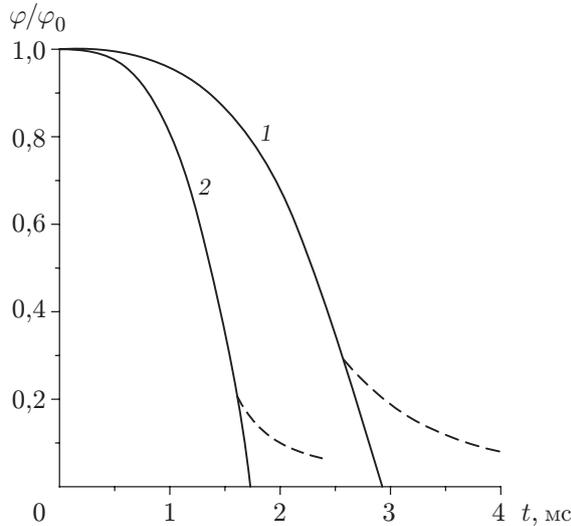


Рис. 10

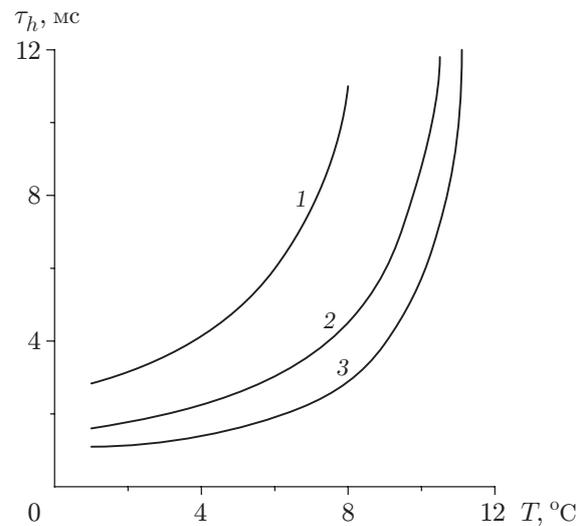


Рис. 11

Рис. 10. Расчетные профили относительного объемного газосодержания в процессе гидратизации за фронтом ударной волны ( $T = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ):

1 —  $\Delta P/P_0 = 2,5$ ,  $R_b = 400 \text{ мкм}$ ; 2 —  $\Delta P/P_0 = 3,3$ ,  $R_b = 100 \text{ мкм}$ ; сплошные линии — результаты расчета без учета столкновения зерен газогидрата на границе газового пузырька, штриховые — качественная зависимость  $\varphi/\varphi_0(t)$  для случая, когда газогидрат полностью перекрывает поверхность пузырька

Рис. 11. Расчетные зависимости времени гидратизации газа за фронтом ударной волны от температуры среды:

1 —  $\Delta P/P_0 = 2,5$ ,  $R_b = 400 \text{ мкм}$ ; 2 —  $\Delta P/P_0 = 3,3$ ,  $R_b = 100 \text{ мкм}$ ; 3 —  $\Delta P/P_0 = 10$ ,  $R_b = 10 \text{ мкм}$

На рис. 11 приведены расчетные зависимости времени гидратизации газа за фронтом ударной волны от температуры среды при различных параметрах волны и среды. При увеличении температуры среды уменьшается величина ее переохлаждения, что приводит к увеличению времени гидратизации газа. При меньшей амплитуде волны (кривая 1) величина переохлаждения меньше, следовательно, и время гидратизации больше для данной температуры среды. С приближением к критической температуре гидратообразования фреона-12 ( $T_{cr} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$ ) время гидратизации существенно увеличивается, что также обусловлено уменьшением величины переохлаждения (метастабильности) среды. При температуре среды  $T \approx 11 \text{ }^\circ\text{C}$  процесс гидратообразования за ударной волной любой амплитуды практически прекращается, что соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, экспериментально исследован процесс дробления газовых пузырьков за ударной волной умеренной амплитуды в газожидкостной среде. Получено граничное значение амплитуды волны, соответствующее переходу от струйного дробления к дроблению вследствие неустойчивости межфазной границы для пузырьков фреона-12 в воде.

Экспериментально исследованы эволюция, структура и отражение от твердой стенки ударной волны в газожидкостной среде, в которой имеют место процессы растворения и гидратообразования. Показано, что эти процессы могут приводить как к диссипации отраженной волны, так и к ее усилению.

Исследованы процессы растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды. Показано, что эти процессы обусловлены дроблением газовых пузырьков, приводящим к резкому увеличению площади межфазной поверхности и уменьшению раз-

мера газовых включений. Установлено, что характерное время полной гидратизации газа за ударной волной на несколько порядков меньше, чем при использовании других методов гидратизации и составляет несколько миллисекунд. Исследованы механизмы гидратообразования за фронтом волны. Показано, что гидратообразование происходит вследствие сорбционного роста гидратной пленки на поверхности газового пузырька, который определяется кинетическими параметрами (величиной переохлаждения и давлением в среде) и характеризуется очень высокой скоростью.

Выполнен теоретический анализ процесса гидратообразования за ударной волной со ступенчатым профилем и проведено сравнение с экспериментальными данными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y., et al.** Use of hydrate pellets for transportation of natural gas. 1. Advantage of pellet form of natural gas hydrate in sea transportation // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 982–986.
2. **Nakajima Y., Takaoki T., Ohgaki K., Ota S.** Use of hydrate pellets for transportation of natural gas. 2. Proposition of natural gas transportation in form hydrate pellets // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 987–990.
3. **Ota S., Uetani H., Kawano Y.** Use of hydrate pellets for transportation of natural gas. 3. Safety measures and conceptual design of natural gas hydrate pellet carrier // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 991–996.
4. **Gudmundsson J., Mork M., Graff O.** Hydrate non-pipeline technology // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 997–1002.
5. **Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S., et al.** Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 1049–1054.
6. **Miyata K., Okui T., Hirayama H., et al.** A challenge to high-rate industrial production of methane hydrate // Proc. of the 4th Intern. conf. on gas hydrates, Yokohama (Japan), May 19–23, 2002. Yokohama: S. n., 2002. P. 1031–1035.
7. **Пат. 2200727 РФ, С 07 С 5/02.** Способ получения гидратов газов для транспортировки и хранения / И. С. Гудмундссон. № 97112086/06; Заявл. 02.07.1997; Опубл. 20.03.2003, Бюл. № 8.
8. **Пат. 2198285 РФ, Е 21 В 43/01.** Способ добычи и транспорта природного газа из газовых и газогидратных морских месторождений — “цветы и пчелы” / В. С. Якушев. № 98113838/03; Заявл. 13.07.1998; Опубл. 10.02.2003, Бюл. № 4.
9. **Пат. 2045718 РФ, F 25 D 3/12.** Установка для получения газовых гидратов / К. Б. Комиссаров, В. А. Финоченко. № 5044706/13; Заявл. 29.05.1992; Опубл. 10.10.1995, Бюл. № 28.
10. **Pat. 2347938 A GB, C 07 C7/152.** Production method for gas hydrates and device for producing same / Y. Kozo, F. Tetsuro, K. Takahiro, K. Yuichi. N 0006039.2. Publ. 20.09.2000.
11. **Смирнов Л. Ф.** Экспериментальное исследование процесса образования гидратов фреона-12 // Холодил. техника. 1973. № 2. С. 28–34.
12. **Макогон Ю. Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985.
13. **Makogon Y. F.** Hydrates of hydrocarbons. Tulsa (Oklahoma): Pennwell Publ. Co., 1997.

14. **Истомин В. А.** Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. М.: Недра, 1992.
15. **Кедринский В. К., Солоухин Р. И.** Сжатие сферической газовой полости в воде ударной волной // ПМТФ. 1961. № 1. С. 27–29.
16. **Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Когарко С. М. и др.** Исследование разрушения пузырьков газа в жидкости ударными волнами // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1975. № 4. С. 51–56.
17. **Нигматулин Р. И.** Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
18. **Донцов В. Е., Покусаев Б. Г.** Ударные волны и массообмен за ударной волной в пузырьковых средах // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33, № 5. С. 485–494.
19. **Накоряков В. Е.** Волновая динамика газо- и парожидкостных сред / В. Е. Накоряков, Б. Г. Покусаев, И. Р. Шрейбер. М.: Энергоатомиздат, 1990.
20. **Ляхов Г. М.** Волны в грунтах и пористых многокомпонентных средах. М.: Наука, 1982.

*Поступила в редакцию 5/V 2006 г.,  
в окончательном варианте — 17/VIII 2006 г.*

---