УДК 532.529

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ ПОВЫШЕННОМ НАЧАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ^{*}

В.Е. ДОНЦОВ, А.А. ЧЕРНОВ, Е.В. ДОНЦОВ

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

Экспериментально исследованы процессы дробления, растворения и гидратообразования за фронтом ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к уменьшению критической относительной амплитуды ударной волны, при которой начинается развитие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и дробление пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны. Показано, что скорости растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны близки по величине, и определены их зависимости от параметров среды и волны. Представлены расчеты по модели гидратизации газа за ударной волной.

введение

Одним из важных факторов изменения климата на Земле является увеличение концентрации двуокиси углерода в ее атмосфере. С ростом промышленного производства в России темпы роста выбросов углекислого газа в атмосферу в ближайшее время достигнут значительных величин, и тогда возникнет проблема их уменьшения в соответствии с решением Киотского Протокола. В настоящее время предлагаются различные технологии утилизации углекислого газа. Одним из перспективных способов утилизации является перевод газа в газогидратное состояние и хранение на дне океана при пониженной температуре и высоком статическом давлении [1–5]. Одним из главных параметров, обеспечивающих экономическую целесообразность данного способа, является скорость образования гидрата углекислого газа. Существуют различные методы интенсификации процесса гидратизации газов: мелкодисперсное распыливание струи, насыщенной газом, в атмосфере газа [6-8], интенсивное перемешивание воды, насыщенной растворенным в ней газом [7, 9], вибрационное воздействие на жидкость, насыщенную газом [11], ультразвуковое воздействие на среду [12] и т. д. Основным недостатком предложенных методов является их низкая скорость образования газогидратов, и, как следствие, низкая производительность установок, построенных на основе этих методов.

Авторами [13] предложен новый ударно-волновой способ интенсификации процесса образования газовых гидратов. Было показано, что основным механизмом, обеспечивающим интенсификацию процесса гидратообразования, является дробление газовых пузырьков в ударной волне. В работе [14] экспериментально

^{*} Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-01-00142 и № 06-08-00657).

[©] Донцов В.Е., Чернов А.А., Донцов Е.В., 2007

исследован процесс растворения и гидратообразования за ударной волной умеренной амплитуды в воде с пузырьками фреона—12 при атмосферном статическом давлении. Предложена теоретическая модель процесса гидратообразования за ударной волной ступенчатого профиля в газожидкостной среде.

В настоящей работе экспериментально исследовано распространение ударных волн умеренной амплитуды в вертикальной ударной трубе, заполненной водой с пузырьками углекислого газа при условии растворения и гидратообразования в волне для различных начальных статических давлений в среде. Изучен процесс дробления газовых пузырьков, растворения и гидратообразования за ударной волной в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Опыты проводились на установке "ударная труба". Рабочий участок представлял собой вертикально расположенную толстостенную стальную трубу внутренним диаметром 53 мм и длиной 1,5 м, ограниченную снизу твердой стенкой. Рабочий участок заполнялся водопроводной водой под вакуумом, что позволяло избежать появления пузырьков воздуха в воде. В нижней части рабочего участка по его периметру через отверстия диаметром 0,2 мм (при атмосферном статическом давлении) и 0,6 мм (при повышенном начальном статическом давлении) в жидкость вводились газовые пузырьки. В качестве газовой фазы использовался углекислый газ. Такой способ ввода пузырьков позволил получить достаточно большие объемные газосодержания. Средний радиус пузырьков для разных газосодержаний изменялся в пределах 2-3 мм. В качестве рабочей жидкости использовалась водопроводная вода, насыщенная газом до равновесного состояния при данных начальных условиях (температуре и статическом давлении). Статическое давление в газожидкостной среде изменялось в пределах 0,1-1,3 МПа. Для поддержания необходимого статического давления в среде использовался электромагнитный клапан, управляемый тензодатчиком, расположенным в рабочем участке. Рабочий участок термостатировался путем прокачивания охлаждающей жидкости между наружной стенкой и кожухом рабочего участка. Снаружи кожух покрывался теплоизолирующим материалом. Для прокачки охлаждающей жидкости использовался термостат с холодильной машиной. Температура жидкости в рабочем участке измерялась двумя термопарами, расположенными в верхней и нижней части рабочего участка. Опыты проводились при температуре среды равной T = 10 и 1°C. Среднее по длине рабочего участка начальное газосодержание φ_0

вычислялось по измерению поднятия столба жидкости в рабочем участке при введении в него пузырьков газа. Размер пузырьков определялся путем фотографирования цифровым фотоаппаратом с дополнительной оптикой через оптическое окно в средней части рабочего участка. Для фотографирования пузырьков за передним фронтом ударной волны использовалась лампа-вспышка, запускающаяся от генератора импульсов в заданный момент времени. Изменяя время задержки запускающего импульса, получаем фото пузырьков в жидкости через необходимый интервал времени за фронтом ударной волны. Длительность лампы-вспышки составляла менее 1 микросекунды.

Волны давления ступенчатой формы создавались разрывом диафрагмы, разделяющей камеру высокого давления длиной 1 м и рабочий участок. Разрыв диафрагмы производился пневматическим ножом в заданный момент времени. Во время смены диафрагмы рабочий участок перекрывался шаровым краном, чтобы не было его разгерметизации и дегазации жидкости. Шаровой кран с внутренним диаметром, равным внутреннему диаметру рабочего участка, располагался в его верхней части. Профили волн давления регистрировались пьезодатчиками давления и тензодатчиком, расположенными по длине рабочего участка и заделанными заподлицо с его внутренней стенкой. Локальный профиль изменения газосодержания за ударной волной измерялся датчиком проводимости, расположенным в средней части рабочего участка. Датчик проводимости измерял среднее по сечению и высоте 20 мм рабочего участка объемное газосодержание. Характерное время осреднения объемного газосодержания в волне датчиком проводимости определялось временем прохождения волны через датчик и составляло менее 0,2 мс. Пьезодатчик Д1 располагался на 26 мм выше, а датчик проводимости на 74 мм ниже середины окна для проведения фотосъемки газовых пузырьков за ударной волной. Сигналы с датчиков подавались на АЦП и обрабатывались на компьютере.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментально исследовано дробление пузырьков углекислого газа в воде за фронтом ударной волны ступенчатого профиля. На рис. 1, *а* показаны фотографии пузырьков в моменты времени t_f от начала переднего фронта ударной волны для различных относительных амплитуд ударных волн $\Delta P/P_0$ при атмосферном статическом давлении. При малых амплитудах ударных волн $\Delta P/P_0 \sim 0,4$ происходит только деформация пузыря вследствие формирования кумулятивных струй. С увеличением амплитуды волны ($\Delta P/P_0 \sim 0,8$) кумулятивные струи выносят из начального пузыря часть газа и делят газовый пузырек на крупные части, размером в несколько раз меньше начального размера пузыря. Возникновение кумулятивных струй за ударными волнами в пузырьках было обнаружено ранее в работе [15].

С увеличением амплитуды волны наблюдается качественно иная картина дробления газовых пузырей. Как было показано в работе [16], возникает неустойчивость межфазной границы газ-жидкость из-за относительного движения (неустойчивость Кельвина-Гельмгольца), которая приводит к дроблению газового пузыря на мелкие газовые включения ($\Delta P / P_0 \sim 1.6$). Размер включений на порядок меньше начального размера газового пузыря. Отметим, что число Вебера We = $(2R_b\rho_g V^2)/\sigma$ для данных параметров волны и среды близко к критическому значению, что подтверждает развитие именно этой неустойчивости. R_b — радиус пузырька, V — относительная скорость газового пузыря за ударной волной, ρ_g плотность газа, σ — поверхностное натяжение жидкости. При дальнейшем увеличении амплитуды волны неустойчивость Кельвина-Гельмгольца приводит к дроблению газовых пузырей на еще более мелкие газовые включения. Размер газовых включений определяется по критическому значению числа Вебера и амплитуде ударной волны. При амплитуде волны $\Delta P / P_0 \sim 8$ начальный пузырь дробится сразу за фронтом волны на отдельные части радиусом 0,1-0,15 мм $(t_f = 2,2 \text{ и } 5,1 \text{ мс}).$

На рис. 1, *b* показаны фотографии пузырьков в моменты времени t_f от начала переднего фронта ударной волны для различных относительных амплитуд ударных волн $\Delta P/P_0$ при начальном статическом давлении $P_0 = 0,5$ МПа. При малых амплитудах ударных волн $\Delta P/P_0 \sim 0,3$, как и при атмосферном статическом давлении, происходит только деформация пузыря вследствие формирования кумулятивных струй. С увеличением амплитуды волны уже при значениях $\Delta P/P_0 \sim 0,5$



из-за неустойчивости Кельвина–Гельмгольца начинается деформация межфазной границы ($t_f = 2,2$ мс) и дробление пузыря на газовые включения радиусом 0,5–0,7 мм ($t_f = 7,5$ мс). А при амплитудах $\Delta P/P_0 \sim 0,8$ неустойчивость хорошо развита и приводит к дроблению на мелкие газовые включения радиусом 0,2–0,5 мм и менее ($t_f = 6,8$ мс). После прохождения отраженной волны происходит дальнейшее дробление газовых пузырьков и их равномерное распределение по среде ($t_f = 17$ мс). Δ Pr — суммарная амплитуда прямой и отраженной от твердой стенки ударной волны. Таким образом, из сравнения рис. 1, *a* с 1, *b* видно, что увеличение статического давления в среде приводит соответственно к увеличению плотности газа и к уменьшению критической относительной амплитуды ударной волны $\Delta P/P_0$, при которой начинает развиваться неустойчивость Кельвина–Гельмгольца и дробление пузырьков на мелкие газовые включения.

На рис. 1, *с* представлены фотографии пузырьков в моменты времени t_f от начала переднего фронта ударной волны для различных относительных амплитуд ударных волн $\Delta P/P_0$ при начальном статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа. Видно, что уже при относительных амплитудах ударных волн $\Delta P/P_0 \sim 0,3$ наблюдается дробление газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца ($t_f = 3,6$ мс). В отраженной волне ($t_f = 12$ мс) происходит дробление крупных газовых включений на более мелкие части.

Из сравнения фотографий пузырьков при одинаковой относительной амплитуде $\Delta P/P_0 \sim 0.5$ при $P_0 = 1.3$ МПа ($t_f = 4.2$ мс) и $P_0 = 0.5$ МПа ($t_f = 7.5$ мс) видно, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к их дроблению на более мелкие газовые включения. В отраженной волне с давлением $\Pr = (P_0 + \Delta \Pr) = 2.7$ МПа радиус раздробившихся газовых пузырьков достигает величин 0,1–0,25 мм ($t_f = 12$ мс, см. рис. 1, *c*).

Рассмотрим структуру волны давления и поведение газовой фазы в ударной волне. На рис. 2 представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия *I*), локального объемного газосодержания в волне (линия *2*) и фотографии пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при атмосферном статическом давлении и температуре среды $T = 10^{\circ}$ С. Стрелками на профиле объемного газосодержания (линия *2*) отмечены и подписаны моменты времени за фронтом ударной волны в точке измерения газосодержания. Вследствие существенной нелинейности газожидкостной среды амплитуда отраженной от твердого дна рабочего участка волны превосходит амплитуду прямой волны (линия *I*). Поскольку при данной температуре не происходит образования газогидратов (критическая температура образования гидратов углекислого газа $T_c = 10^{\circ}$ С), газосодержание газа в жидкости за ударной волной, следовательно, определяется только сжимаемостью и растворением газа. Сразу за фронтом прямой ударной волны газ сжимается адиабатически (линия *2*), т. к. пузырьки только деформируются вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и еще не дробятся ($t_f = 1$ мс),

и время тепловой релаксации газа в пузырьках много больше длительности переднего фронта. По мере дробления пузырьков за фронтом волны ($t_f = 4 \text{ мc}$) происходит

тепловая релаксация газа в пузырьках, газосодержание уменьшается и выходит на линию 3, соответствующую изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне. Процесс растворения углекислого газа за время длительности прямой ударной волны незначителен, т. к. размер раздробившихся пузырьков еще не достаточно мал и, соответственно, межфазная поверхность невелика, и изменение давления



Рис. 2. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения газа. $P_0 = 0,1 \text{ МПа}, T = 10 \text{ °C}, \Delta P = 0,26 \text{ МПа}, \varphi_0 = 9,3 \%.$

в среде за прямой ударной волны с амплитудой $\Delta P/P_0 = 2,6$ недостаточно для интенсивного растворения. В момент прихода фронта отраженной от твердого дна рабочего участка волны наблюдается второй скачок уменьшения газосодержания. Поскольку пузырьки в этот момент уже раздроблены, то газ сжимается изотермически и идет процесс его растворения за фронтом отраженной волны. Экспериментальный профиль объемного газосодержания (линия 2) лежит значительно ниже линии 4, соответствующей изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне.

Отметим, что процесс растворения газа в жидкости в отраженной волне приводит к искажению ее профиля (рис. 2, линия *I*). Из-за растворения за фронтом отраженной волны возникает волна разрежения, которая приводит к уменьшению амплитуды переднего фронта отраженной волны. В прямой волне растворения нет, и структура волны при распространении по среде не изменяется, т. к. дисперсионные и диссипативные эффекты малы. Скорость прямой волны соответствует расчетной адиабатической ударной волне [17].

Несовпадение фронтов волн давления и объемного газосодержания обусловлено последовательным расположением датчиков в ударной трубе (расстояние между датчиками давления и объемного газосодержания равно 0,1 м).

С увеличением амплитуды волны дробление пузырьков в ударной волне происходит на меньших временах за фронтом волны, и тепловая релаксация газа в пузырьках уменьшает время выхода профиля газосодержания на линию изотермического сжатия. Показано, что уже в прямой волне с амплитудой $\Delta P/P_0 \sim 4$ начинается процесс растворения газа и уменьшение объемного газосодержания в жидкости.

На рис. З представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия 1), локального объемного газосодержания в волне (линия 2) и фотографии пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при атмосферном статическом давлении и температуре среды $T = 1^{\circ}$ С. Этой температуре соответствует равновесное давление образования газогидрата углекислого газа, равное P_e ~ 1,35 МПа [18, 19]. Следовательно, в газожидкостной среде за ударной волной с большей амплитудой возможно гидратообразование. Отметим, что степень растворимости углекислого газа в воде при изменении температуры среды с T = 10 °C до 1 °C увеличивается на величину ~ 50 %. Из сравнения профилей газосодержания на рис. 3, а и рис. 2 для одинаковых амплитуд ударных волн видно, что уменьшение температуры среды приводит к увеличению растворения газа за фронтом ударной волны, что обусловлено увеличением степени растворимости углекислого газа в воде. Экспериментальный профиль газосодержания (линия 2) находится ниже линий изотермического сжатия пузырьков, как в прямой (линия 3), так и в отраженной (линия 4) волнах (рис. 3, а). Отметим, что за фронтом отраженной волны (t_f = 13,5 мс) происходит дробление газовых пузырьков на более мелкие газовые включения, что резко ускоряет процесс растворения газа в жидкости.

При увеличении амплитуды прямой ударной волны газ изотермически сжимается за ее передним фронтом, начинается интенсивное падение объемного газосодержания (линия 2), обусловленное процессом растворения газа в жидкости, — (3, 4 — линии изотермического сжатия пузырьков, рис. 3, *b*). Это связано не только



Рис. 3. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения и гидратизации газа. $P_0 = 0,1$ МПа, T = 1 °C, $\Delta P = 0,26$ (*a*), 0,8 (*b*) МПа, $\varphi_0 = 10,1$ (*a*), 9,9 (*b*) %.

с ростом давления в среде за ударной волной, но и с дроблением газовых пузырьков на более мелкие газовые включения. Их радиус за фронтом прямой ударной волны очень мал и составляет величину 50–100 мкм ($t_f = 3,9$ мс). За фронтом отраженной волны газовая фаза полностью исчезает. Это приводит, как было показано ранее для пузырьков фреона–12 [14], к усилению амплитуды отраженной от твердой стенки волны (линия *1*). Резкое уменьшение объемного газосодержания за фронтом отраженной волны с уменьшением температуры среды связано не только с увеличением степени растворимости газа в жидкости, но и с процессом гидратообразования за фронтом отраженной ударной волны. Степени растворения и гидратообразования углекислого газа в воде (в отличие от фреона-12 [14]) близки по величине, и разделить эти процессы не представляется возможным. Для достаточно больших амплитуд отраженных волн дегазации газа и разложения газогидрата за отраженной волной уже не происходит, и газ остается в метастабильном состоянии в течение исследуемого времени (двух секунд).

С ростом начального статического давления начало дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца, как было показано на рис. 1, сдвигается в область меньших относительных амплитуд волн $\Delta P / P_0$. Это приводит к возникновению процесса растворимости газа в жидкости и гидра-

тообразования за фронтом ударной волны при меньших относительных амплитудах волн. На рис. 4 представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия *I*), локального объемного газосодержания в волне (линия *2*) и фотографии пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0,5$ МПа и температуре среды T = 10 °C. Поскольку при данной температуре не происходит образования газогидратов, следовательно, содержание газа в жидкости за ударной волной определяется только сжимаемостью и растворением газа. Уже для относительной амплитуды прямой ударной волны $\Delta P / P_0 = 1,7$ за фронтом волны начинается процесс растворения газа в жидкости, что приводит к уменьшению газосодержания (линия *2*) по сравнению с расчетом для изотермического сжатия газовых пузырьков (линия *3*). В момент прихода фронта отраженной от твердого дна волны наблюдается второй скачок уменьшения газосодержания. Поскольку пузырьки за фронтом отраженной волны раздроблены на еще более мелкие газовые включения ($P_0 = 50-100$ мкм, $t_f = 7,5$ мс), то процесс растворения газа за фронтом отраженной волны усиливается и в течение длитель-

ности отраженной волны остается нерастворенной только около четверти газовой фазы. Линия 4 соответствует изотермическому сжатию пузырьков в отраженной ударной волне. После прохождения отраженной волны в волне разрежения происходит частичная дегазация жидкости, однако около половины газовой фазы остается в растворенном состоянии (линия 5 — изотермическое расширение пузырьков за отраженной волной).

Отметим, что скорость растворения газа в жидкости за ударной волной определяется конвективной диффузией и зависит не только от размера газовых включений и относительной скорости газовых пузырьков в жидкости, но и от разности концентраций растворенного газа в жидкости на границе пузырька и далеко от нее [20]. А разность концентраций вследствие закона Генри, в свою очередь, пропорциональна амплитуде волны ΔP .



Рис. 4. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения газа. $P_0 = 0.5 \text{ МПа}, \Delta P = 0.86 \text{ МПа}, \varphi_0 = 11.4 \%.$

На рис. 5 представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия 1), локального объемного газосодержания в волне (линия 2) и фото пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 0,5$ МПа и температуре среды T = 1 °С (3–5 — линии изотермического поведения газовой фазы). Следовательно, в ударной волне с достаточной амплитудой возможно гидратообразование. Уменьшение температуры, как было отмечено ранее, приводит к увеличению степени растворимости углекислого газа в воде, и соответственно, к увеличению растворимости газа за фронтом ударной волны. Однако, как видно из сравнения профилей газосодержания на рис. 5, а и на рис. 4 для одинаковых амплитуд ударных волн, в прямой ударной волне уменьшение температуры среды слабо влияет на растворимость газа за ее фронтом. Гидратообразование в прямой ударной волне (рис. 5, а) также не происходит, поскольку уровень метастабильности (превышение давления в среде за ударной волной над равновесным давлением образования газогидрата углекислого газа для данной температуры, равном Pe ~ 1,35 МПа) очень мал (для фреона-12 в работе [14] было показано, что для интенсивного процесса гидратообразования за ударной волной



Рис. 5. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения и гидратизации газа. $P_0 = 0.5 \text{ МПа}, T = 1 \text{ °C}, \Delta P = 0.86 \text{ МПа}, \varphi_0 = 11 \%(a), \Delta P = 1.8 \text{ МПа}, \varphi_0 = 9.1 \% (b).$

необходим уровень метастабильности (переохлаждения) в несколько градусов). В то же время из сравнения профилей газосодержания на рис. 5, *a* и рис. 4 за фронтом отраженных ударных волн видно, что уменьшение температуры приводит к значительному (почти в два раза) уменьшению объемного газосодержания. Такое значительное уменьшение объемного газосодержания не может быть достигнуто только за счет увеличения растворимости газа, значит, происходит процесс гидратообразования за фронтом отраженной ударной волны. Отметим, что уровень метастабильности (переохлаждения) над кривой равновесия гидратообразования для давления в отраженной волне составляет 6,5 °C, что обеспечивает интенсивный процесс гидратообразования. После прохождения отраженной волны в волне разрежения происходит частичная дегазация жидкости и разложение газогидрата, однако часть газа остается в растворенном состоянии (рис. 5, *a*).

С увеличением амплитуды волны растворимость газа в жидкости за фронтом ударной волны увеличивается и для амплитуды $\Delta P/P_0 = 3,6$ почти половина газа растворяется в жидкости за время прохождения волны (рис. 5, *b*). Однако из сравнения профилей объемных газосодержаний за прямой ударной волной для одинаковых амплитуд волн показано, что уменьшение температуры не только не приводит к увеличению растворимости газа, но не происходит и процесса гидратообразования, хотя уровень метастабильности (переохлаждения) составляет в прямой ударной волне около 5 °C (рис. 5, *b*). Это связано с тем, что на малых временах за фронтом прямой ударной волны не успевает произойти полного дробления газовых пузырьков на мелкие части и процесс гидратообразования заторможен ($t_f = 3,1$ мс, рис. 5, *b*). За фронтом отраженной ударной волны газовые пузырьки

полностью дробятся на мельчайшие газовые включения, частично растворяются и частично гидратизируются, и объемное газосодержание равно нулю. Разделить процессы растворения и гидратообразования из-за близости их скоростей не удается.

На рис. 6 представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия *I*), локального объемного газосодержания в волне (линия *2*) и фотографии пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа и температуре среды T = 10 °С (линии 3–4 — изотермическое поведение газовой фазы). Для относительных амплитуд прямой ударной волны $\Delta P/P_0 \sim 0,5$, как было показано ранее на рис. 1, *c*, дробление за ударной волной происходит на большие части радиусом 0,3–0,4 мм, что затрудняет процесс растворения, и даже за отраженной ударной волной растворение мало (рис. 6, *a*).

При увеличении амплитуды прямой ударной волны до амплитуды $\Delta P/P_0 = 1,8$ уже половина газа растворяется в ней, а за фронтом отраженной волны газ практически полностью растворен и $\varphi \sim 0,1\%$ (рис. 6, *b*). Сравнивая профили объемного газосодержания на рис. 6, *b* и на рис. 4, *a* для близких значений относительных амплитуд волн, можно сделать вывод, что увеличение статического давления в среде приводит к увеличению скорости растворения газа в жидкости. Основным механизмом увеличения скорости растворения с ростом статического давления для одинаковых относительных амплитуд волн является уменьшение размера раздробившихся газовых пузырьков и увеличение межфазной поверхности.

На рис. 7 представлены профили волны давления с пьезодатчика Д1 (линия *I*), локального объемного газосодержания в волне (линия *2*) и фотографии пузырьков в моменты времени t_f за фронтом ударной волны при статическом давлении $P_0 = 1,3$ МПа и температуре среды T = 1 °С (линии 3–5 — изотермическое поведение газовой фазы). Из сравнения профилей газосодержания на рис. 7, *a*



Рис. 6. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения газа. $P_0 = 1,3 \text{ MIa}, \Delta P = 0,74 (a), 2,44 (b), \text{ MIa}, \phi_0 = 10,2 (a), 9,6 (b) \%.$

и рис. 6, *а* за фронтом отраженных ударных волн видно, что уменьшение температуры для близких значений амплитуд волн приводит к значительному (более чем в два раза) увеличению суммарной доли растворенного в жидкости и гидратизированного газа за отраженной волной. Такое значительное уменьшение объемного газосодержания не может быть достигнуто только за счет увеличения растворимости газа, значит, происходит процесс гидратообразования за фронтом отраженной ударной волны. Отметим, что уровень метастабильности (переохлаждения) над кривой равновесия гидратообразования для давления в отраженной волне порядка 6 °C, что обеспечивает возникновение процесса гидратообразования. А так как радиус раздробившихся газовых пузырьков еще достаточно велик ($R_b = 0,15-0,25$ мм), то скорость процессов растворения газа и гидратообразования невелика — $t_f = 9,8$ мс (рис. 7, *a*).

С увеличением амплитуды волны эффекты растворимости газа в жидкости и гидратообразования начинают проявляться за фронтом прямой ударной волны (рис. 7, *b*). Они приводят к более значительному уменьшению объемного газосодержания, чем для среды с температурой T = 10 °C для близкой амплитуды волны. Однако из-за неполного дробления газовых пузырьков на мелкие части в прямой ударной волне ($t_f = 3,8$ мс, рис. 7, *b*) скорость процессов растворения газа и гидратообразования невелика, и за время прохождения прямой ударной волны газ не успевает



Рис. 7. Профили ударной волны давления, объемного газосодержания в волне и фото пузырьков за фронтом волны при условии растворения и гидратизации газа. $P_0 = 1,3 \text{ MIRa}, T = 1 \text{ °C}, \Delta P = 0,86 (a), 1,8 (b), 2,5 (c), \varphi_0 = 9,4 (a), 8,8 (b), 9 (c) \%.$

полностью раствориться и гидратизироваться. За фронтом отраженной ударной волны газовые пузырьки полностью дробятся на мельчайшие газовые включения радиусом 50–100 мкм ($t_f = 6,8$ мс), частично растворяются и частично гидратизируются, и объемное газосодержание за время прохождения отраженной ударной волны становится равным нулю — рис. 7, *b*. Разделить процессы растворения и гидратообразования из-за близости их скоростей не удается. Отметим, что если после прохождения отраженной волны в волне разрежения при T = 10 °C происходит практически полная дегазация жидкости до равновесного значения, то при T = 1 °C большая часть газа остается в газогидратном и растворенном виде (рис. 7, *b*).

При дальнейшем увеличении амплитуды прямой ударной волны ($\Delta P/P_0 = 1,9$) за несколько миллисекунд в ней успевает раствориться и перейти в газогидратное состояние бо́льшая часть газа (рис. 7, *c*). Если бы длительность прямой ударной волны была порядка 10 мс, то за это время газовая фаза полностью бы исчезла. За фронтом отраженной ударной волны газ полностью растворен и гидратизирован, а за этой волной в волне разрежения процессы дегазации жидкости и разложения газогидрата незначительны.

На рис. 8 представлены экспериментальные данные суммарной доли растворенного и гидратизированного углекислого газа за фронтом ударной волны в зависимости от ее амплитуды для разных начальных статических давлений в газожидкостной среде. φ — это измеренное значение объемного газосодержания за фронтом волны перед приходом отраженной прямой волны или волны разрежения (для отраженной волны). φ_c — расчетное значение, соответствующее изотермическому сжатию пузырьков в ударной волне. Символы 1, 3 соответствуют объемному газосодержанию за прямой ударной волной, а 2, 4 — за отраженной. Светлые символы 1, 2 получены для температуры газожидкостной среды $T = 10 \,^{\circ}\text{C}$ и учитывают только долю растворенного газа за ударной волной в жидкости, а темные символы 3, 4 получены для температуры газожидкостной среды $T = 1 \,^{\circ}\mathrm{C}$ и учитывают суммарную долю растворенного в жидкости и гидратизированного газа. На рис. 8, а для всех экспериментальных точек давление в среде за волной меньше равновесного значения образования газогидратов Ре, следовательно, и символы 3, 4 учитывают только процесс растворения газа в жидкости. Видно, что при атмосферном статическом давлении процесс растворения газа в жидкости начинается с амплитуд ударных волн $\Delta P/P_0 \sim 2$, что соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина-Гельмгольда на отдельные части размером на порядок меньше первоначального (рис. 8, а). Сравнивая символы 1 и 3, получим, что растворимость газа за ударной волной растет с уменьшением температуры газожидкостной среды, и это соответствует увеличению степени растворимости углекислого газа в воде с изменением ее температуры.

С увеличением статического давления в газожидкостной среде до значения $P_0 = 0,5$ МПа, начало процесса растворения газа в жидкости смещается в область амплитуд волн $\Delta P/P_0 \sim 1$, что также соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца (рис. 8, *b*). Сравнивая символы *1* и *3* для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 < 4$, когда процессы гидратообразования за ударной волной незначительны, получим, что растворимость газа в жидкости за ударной волной слабо зависит от температуры среды. В то время как для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 4$ наблюдается значительное расслоение символов *2* и *4*, соответствующих разным значениям температур, что не может быть объяснено растворимостью газа в жидкости. Следовательно, можно утверждать,



Рис. 8. Суммарная доля растворенного и гидратизированного углекислого газа за фронтом ударной волны.

Символы 1, 3 — прямая ударная волна, 2, 4 — отраженная волна, T = 10 (1, 2), 1 (3, 4) °С, $P_0 = 0,1$ (*a*), 0,5 (*b*), 1,3 (*c*) МПа.

что с увеличением амплитуды ударной волны при T = 1 °С процесс гидратообразования углекислого газа за ударной волной начинает играть существенную роль, и для волн с амплитудой $\Delta P / P_0 > 10$ при начальном давлении $P_0 = 0.5$ МПа за несколько миллисекунд более 90 % газа частично переходит в газогидратное состояние, а частично растворяется в жидкости.

С увеличением статического давления в газожидкостной среде до значения $P_0 = 1,3$ МПа начало процесса растворения газа в жидкости смещается в область амплитуд волн $\Delta P/P_0 \sim 0,5$, что также соответствует началу дробления газовых пузырьков вследствие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца (рис. 8, *c*). Для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 1$ наблюдается расслоение экспериментальных точек, соответствующих разным значениям температур, что обусловлено совместным влиянием процессов гидратообразования и растворения газа за ударной волной. Следовательно, можно утверждать, что с увеличением амплитуды ударной волной начинает играть существенную роль, и для волн с амплитудой $\Delta P/P_0 > 3$ при $P_0 = 1,3$ МПа за несколько миллисекунд более 90 % газа переходит частично в газогидратное состояние, а частично растворяется в жидкости.

Ниже приведены результаты расчета процесса гидратизации углекислого газа по кинетической модели, предложенной в работе [14]. Расчеты проводились при температуре T = 1 °C, начальном давлении $P_0 = 0,1,0,5$ и 1,3 МПа. Радиус пузырьков варьировался в зависимости от амплитуды волны $\Delta P/P_0$ в соответствии с экспериментом. К сожалению, в литературе отсутствуют необходимые данные о кинетическом коэффициенте К для процесса гидратизации, поэтому в расчетах использовалось значение кинетического коэффициента для процесса кристаллизации воды: $K = 10^{-3}$ м/(с·К). Число активных центров зарождения полагалось равным среднему значению числа примесных частиц в водопроводной воде: $N_s = 10^8$ м⁻³.

На рис. 9 представлены расчетные данные по времени гидратизации углекислого газа в зависимости от амплитуды ударной волны для различных начальных статических давлений в газожидкостной среде (радиус газовых включений уменьшается с ростом амплитуды волны в соответствии с экспериментом). Получено качественное соответствие расчетов и опытных данных по совместному процессу растворения и гидратообразованию за ударной волной. Следовательно, это еще раз подтверждает значительную роль гидратообразования за ударной волной. Расчеты подтверждают, что уменьшение времени гидратизации при увеличении $\Delta P/P_0$ обусловлено повышением степени переохлаждения, при котором идет процесс и уменьшением характерного размера газовых включений за ударной волной из-за дробления газовых пузырьков. При приближении давления за ударной волной к равновесному давлению образования газогидрата углекислого газа при данной



температуре (*P_e* ~ 1,35 МПа) для каждой кривой наблюдается резкое увеличение времени гидратизации, связанное с уменьшением степени переохлаждения среды относительно равновесного значения. Отметим, что расчетные значения времени гидратизации меньше экспериментальных оценочных значений для соответствующих параметров

Рис. 9. Расчетное время гидратизации углекислого газа за ударной волной.

T = 1 °С. $P_0 = 0,1$ (*I*), 0,5 (*2*), 1,3 (*3*) МПа, $P_{\rm R} = 50{\div}20$ (*I*), 100 ${\div}10$ (*2*), 100 ${\div}20$ (*3*) мкм.

Рис. 10. Расчетные профили относительного объемного газосодержания при гидратизации газа за фронтом ударной волны.

$$\begin{split} T &= 1 \ ^{\mathrm{o}}\mathrm{C}. \ P_0 = 0,5 \ (1{-}3), \ 1,3 \ (4) \ \mathrm{M\Pi a}, \ \Delta P = 1,8 \\ (1{-}3), \ 2,5 \ (4) \ \mathrm{M\Pi a}, \ P_{_{\mathrm{B}}} = 50 \ (1), \ 100 \ (2), \ 200 \ (3), \\ 50 \ (4) \ \mathrm{MKM}. \end{split}$$

волны. Это обусловлено наличием в эксперименте характерного времени дробления газовых пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны. С ростом амплитуды волны это время уменьшается, но, тем не менее, составляет несколько мил-



лисекунд. А в расчетах процесса гидратизации сразу за фронтом ударной волны закладывался характерный размер газовых пузырьков.

На рис. 10 представлены расчетные профили относительного объемного газосодержания в процессе гидратизации газа за фронтом ударной волны для разных параметров волны и среды. Расчеты для разных значений радиусов пузырьков показывают, что увеличение размера пузырьков приводит к увеличению времени гидратизации газа. Представленные расчетные кривые качественно соответствуют экспериментальным профилям объемного газосодержания за фронтом ударной волны (рис. 5, *b*, линия 1) и (рис. 7, *c*, линия 4).

Для более точного сопоставления с расчетом необходимо экспериментально исследовать процесс гидратообразования за прямой ударной волной бо́льшей длительности, чтобы процесс гидратообразования газа был полностью закончен за фронтом прямой ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследованы процессы дробления, растворения и гидратообразования за фронтом ударной волны умеренной амплитуды в воде с пузырьками углекислого газа при различных начальных статических давлениях. Показано, что увеличение статического давления в газожидкостной среде приводит к уменьшению относительной амплитуды ударной волны, при которой начинается развитие неустойчивости Кельвина–Гельмгольца и дробление пузырьков на мелкие газовые включения за фронтом ударной волны.

Показано, что увеличение статического давления в среде для одинаковых относительных амплитуд волн приводит к увеличению скоростей гидратообразования и растворения газа в жидкости. Основным механизмом увеличения скоростей растворения и гидратообразования с ростом статического давления для одинаковых относительных амплитуд волн является уменьшение размера раздробившихся газовых пузырьков и увеличение межфазной поверхности. Показано, что скорости растворения и гидратообразования углекислого газа за фронтом ударной волны близки по величине, и разделить эти процессы в эксперименте не удается.

Показано, что в воде с пузырьками углекислого газа при температуре $T = 1 \, ^{\circ}\text{C}$ за фронтом ударной волны с амплитудами $\Delta P/P_0 > 10$ при $P_0 = 0,5$ МПа и $\Delta P/P_0 > 3$ при $P_0 = 1,3$ МПа за несколько миллисекунд более 90 % газа переходит частично в газогидратное состояние, а частично растворяется в жидкости.

Получено качественное соответствие расчетов по кинетической модели гидратизации газа за фронтом ударной волны в газожидкостной среде с опытными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Direct ocean disposal of carbon dioxide / Ed. by N. Handa, T. Oshumi. Terrapub. Tokyo, 1995. ISBN 4-88704-1115-2.
- Anderson V., Woodhouse S., Graff O.Fr., Gudmundson J.S. Hydrates for deep ocean storage of CO2 // Proc. 5 Intern. Conf. on Gas Hydrates. — Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. ref. 4006. — P. 1135–1139.
- 3. Tanaka S., Maruyama F., Takano O., Uchida K., Oya N. Experimental study on CO2 storage and sequestration in form of hydrate pellets // Proc. 5 Int. Conf. on Gas Hydrates. Trondheim. Norway, June 13-16. 2005. P. ref. 4028. P. 1314–1319.
- 4. Tanaka S., Takano O., Uchida K. et al. Gas hydrate formation technology using low- temperature and low-pressure conditions. Part 2- study on application to CO2 separation with a bench plant // Proc. 5 Intern. Conf. on Gas Hydrates. — Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. ref. 4031. — P. 1332–1339.
- Ota M., Seko M., Endou H. Gas separation process of carbon dioxide fro mixed gases by hydrate production // Proc. 5 Int. Conf. on Gas Hydrates. — Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. ref. 4032. — P. 1340–1343.
- 6. Ohmura R., Kashiwazaki S., Shiota S. et al. Structure-1 and structure-2 hydrate formation using water spraying // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates. — Yokohama, Japan, May 19-23, 2002. — P. 1049–1054.
- 7. Miyata K., Okui T., Hirayama H. et al. A challenge to hige-rate industrial production of methane hydrate // Proc. 4 Int. Conf. on Gas Hydrates. — Yokohama, Japan, May 19-23, 2002. — P. 1031–1035.
- 8. Патент РФ № 2200727. 1997. С07С5/02.
- 9. Патент РФ № 2198285. 1998. Е21В43/01.
- Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F., Nagata T., Masuyama T. Continuous gas hydrate formation process by static mixing of fluids // 5 Int. Conf. on Gas Hydrates. — Trondheim, Norway, June 13-16, 2005. — P. ref. 1010. — P. 75–80.
- 11. Патент РФ № 2045718. 1992. F25D3/12.
- 12. Патент GB № 2347938 А. 2000. С 07 С7/152.
- **13.** Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Черной Л.С. Способ получения газовых гидратов // Патент РФ № 2270053, зарегистрирован 20. 02. 2006. Приоритет изобретения от 11.11.2003.
- 14. Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Чернов А.А. Образование газовых гидратов в газожидкостной смеси за ударной волной // ДАН. — 2006. — Т. 411, № 2. — С. 190–193.
- 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., Симаков С.М., Тимофеев Е.В. Исследование разрушения пузырьков газа в жидкости ударными волнами // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1975. — № 4. — С. 51–56.
- **17.** Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 245 с.
- Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. — 236 с.
- Makogon Y.F. Hydrates of Hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma. Pennwell publishing company, 1997. 477 p.
- 20. 14. Dontsov V.E., Nakoryakov V.E. Enhancement of shock waves in a porous medium saturated with liquid having soluble- gas bubbles // Intern. J. Multiphase Flow. 2001. Vol. 27, No. 12. P. 2023–2041.

Статья поступила в редакцию 3 октября 2006 г.