

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В.А. Власов, А.Г. Заводовский, М.Ш. Мадыгулов, А.М. Решетников

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, zag-2-57@yandex.ru

Впервые импульсным методом ядерного магнитного резонанса для газогидрата фреона-12, изготовленного на основе дисперсного льда, зафиксирован факт его диссоциации при отрицательных температурах на газ и переохлажденную воду. Получены экспериментальные данные по динамике изменения количества этой воды. Для реализуемых условий эксперимента определена скорость диссоциации исследуемых образцов. Идентифицирована кристаллизация переохлажденной воды на поверхности и внутри газогидратных частиц при различных термобарических условиях диссоциации газогидрата фреона-12.

Настоящая работа продолжает экспериментальные исследования механизма разложения газогидратов на газ и переохлажденную воду в области отрицательных температур [Мельников и др., 2007; Melnikov et al., 2009, 2010]. При этом на первом этапе решается задача расширения класса гидратообразующих газов, для которых реализуется механизм диссоциации гидратов по схеме: газогидрат → переохлажденная вода + газ. Второй этап предполагает усиление доказательной базы проявления данного эффекта с привлечением прямых экспериментальных методов. В этом отношении перспективен импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который в настоящее время эффективно используется для изучения образования и роста газогидратов [Aichele et al., 2009; Gao et al., 2009]. Есть основания считать [Watanabe, Wake, 2009], что методом ЯМР можно не только обнаружить появление переохлажденной воды на начальной стадии

процесса диссоциации газогидрата, но и определить динамику ее количественных изменений. Эти данные важны как для изучения механизма диссоциации гидратов, так и для установления роли переохлажденной воды в реализации эффекта их самоконсервации [Истомин и др., 2006].

В качестве гидратообразующего газа выбран фреон-12 (CCl_2F_2) – газ с низким давлением гидратообразования. Это упростило использование экспериментальной установки, основу которой составляет импульсный ЯМР-релаксометр Mini-spc-mq фирмы Bruker с резонансной частотой на ядрах водорода 19,65 МГц. Более того, в молекуле фреона-12 отсутствуют атомы водорода, что упрощает ЯМР-анализ и дает возможность регистрации в эксперименте сигнала только от молекул воды, находящейся в различных фазовых состояниях (жидкая вода, лед), а также молекул воды в структуре гидрата.

При приготовлении образцов газогидрата в качестве исходных веществ взяты дистиллированная вода и технический фреон-12. Для эффективности гидратообразования образцы готовили на основе молотого льда с характерным размером частиц ~400 мкм при использовании циклического режима изменения температуры образца [Stern et al., 1996] в интервале от -10 до +3 °С. В процессе их приготовления давление газообразного фреона-12 поддерживали на уровне 150 кПа. В итоге получали мелкодисперсную систему, состоящую из совокупности большого числа соприкасающихся газогидратных частиц фреона-12 с ядром из непрореагировавшего льда или воды в зависимости от конечной температуры цикла. Следует отметить, что, согласно полученным данным, при увеличении числа циклов от 1 до 8 степень превращения льда в гидрат образцов P_h менялась в интервале от 42 до 94 % соответственно.

В основу определения массы жидкой фазы воды положены амплитудные ЯМР-измерения при регистрации в эксперименте спада сигнала свободной индукции (ССИ) после воздействия на образец 90-градусного импульса [Чижик, 1991]. По данной методике с целью селективного выделения сигнала ЯМР от жидкой фазы воды в образцах фреонгидрата-12 предварительно определены времена релаксации T_2^* отдельно для жидкой воды, льда и газогидрата при использовании спе-

циально приготовленных для этого образцов. В результате получено, что в интервале температур от -10 до 0 °С характерное время спада ССИ ото льда и фреонгидрата $T_{2l}^* \approx T_{2h}^* \sim 10$ мкс, а жидкая фаза воды релаксирует с характерным временем $T_{2w}^* \sim 1,5$ мс. С учетом этих данных определяли амплитуду A_m спада сигнала свободной индукции спустя время $t_s = 70$ мкс после воздействия на образец 90-градусного импульса (рис. 1). Согласно нашим расчетам, по истечении этого времени сигнал ЯМР ото льда и газогидрата практически равен нулю, и поэтому в эксперименте становится возможной регистрация амплитуды спада ССИ только от жидкой фазы воды.

Проведению ЯМР-измерений в образцах фреонгидрата-12 предшествовала калибровка амплитуды A_m по массе жидкой фазы воды при использовании эталонных образцов с близкими магнитно-релаксационными параметрами (водные растворы соли CuSO_4). Более того, предлагаемая методика эксперимента была апробирована в процессе диссоциации образцов фреонгидрата-12 в области положительных температур. В этой области, как и ожидалось, при переходе линии фазового равновесия вода-гидрат-газ во всех экспериментах уверенно отмечался рост массы жидкой фазы воды, возникающей в процессе разложения исследуемого гидрата на газ и воду. Процесс диссоциации фиксировался также по повышению давления в ячейке с образцом.

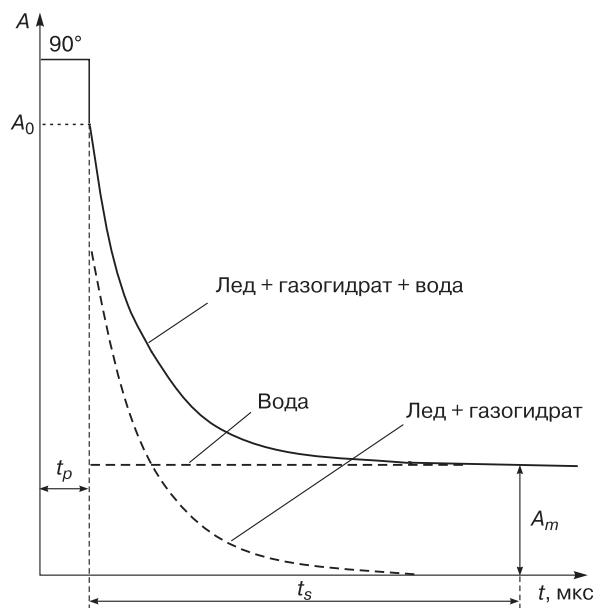


Рис. 1. Начальный участок спада сигнала свободной индукции в системе лед-газогидрат-вода.

Штриховая линия – результаты расчета. A_0 – начальная амплитуда ССИ; A_m – амплитуда ССИ спустя время t_s после воздействия на образец 90-градусного импульса; t_p – длительность импульса.

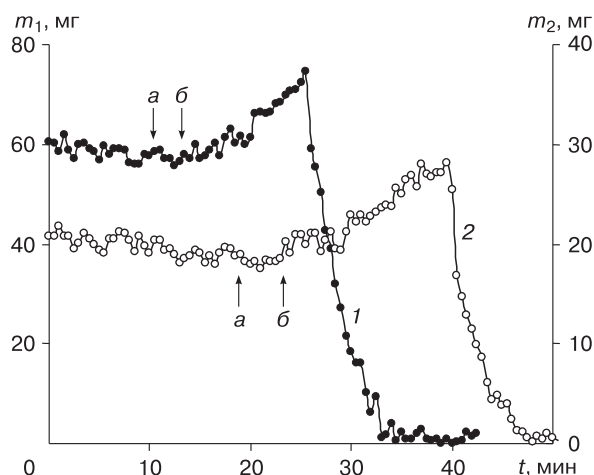


Рис. 2. Динамика изменения массы переохлажденной воды в процессе понижения давления над образцом:

1 – образец № 1, температура -1 °С; 2 – образец № 2, температура -3 °С. Стрелками отмечен переход через линии фазового равновесия: а – лед-гидрат-газ, б – переохлажденная вода-гидрат-газ.

Для обнаружения методом ЯМР дополнительной воды, появление которой возможно в процессе диссоциации фреоногидрата-12 в области отрицательных температур, ограничили двумя образцами с различной исходной степенью превращения льда в гидрат: $P_h = 68\%$ для образца № 1, $P_h = 90\%$ для образца № 2.

В начале эксперимента приготовленные образцы выдерживали при температуре $+3\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении гидратообразующего газа 150 кПа не менее часа. Это гарантировало завершение плавления непрореагировавшего льда, находящегося под коркой газогидрата, что подтверждалось также неизменностью измеряемой амплитуды A_m . На следующем этапе эксперимента температуру образца № 1 понижали до $-1\text{ }^\circ\text{C}$, а образца № 2 до $-3\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 0,5 К/мин и при давлении фреона-12 над образцом примерно 150 кПа. Последующий перевод в область термодинамической неустойчивости гидрата осуществляли в изотермических условиях, при приведенных выше температурах, используя для образца № 1 ступенчатый режим понижения давления с варьируемой величиной шага от 5 до 10 кПа, а для образца № 2 давление уменьшали со средней скоростью 3 кПа/мин.

Как следует из представленных на рис. 2 данных, характер изменения массы жидкой фазы воды одинаков для исследуемых образцов и не зависит ни от их температуры, ни от способа понижения давления. Отметим, что появление дополнительной воды вследствие диссоциации газогидрата фреона-12 зафиксировано для образца № 2 практически на линии фазового равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ, которая была получена нами путем экстраполяции приведенных в работе [Бык, 1980] экспериментальных данных в область отрицательных температур. В свою очередь, для образца № 1 дополнительная переохлажденная вода обнаружена на 15 кПа ниже этой линии, что связано со сложностью точного определения давления диссоциации при используемом в эксперименте пошаговом режиме понижения давления.

Наблюдаемая на рис. 2 динамика роста массы переохлажденной воды отражает постоянство скорости диссоциации фреоногидрата-12. По нашим оценкам, для исследуемых образцов и реализуемых условий эксперимента скорость диссоциации составила около 1 мг/мин. Более того, с учетом общей массы образовавшейся жидкой фазы воды удалось также оценить максимальную толщину пленки воды, находящейся на поверхности газогидратных частиц, которая не превысила 4,2 и 3,6 мкм для образцов № 1 и № 2 соответственно.

Последующее уменьшение массы переохлажденной воды со скоростью, превышающей скорость диссоциации более чем на порядок, связано с ее кристаллизацией. При этом идентифицируются два характерных участка превращения основной массы воды в лед со скоростями кристаллиза-

ции, отличающимися друг от друга в несколько раз. Примечательно, что по массе закристаллизовавшейся воды начальный участок соответствует кристаллизации дополнительной воды, которая образовалась при диссоциации на поверхности газогидратных частиц, а затем кристаллизуется исходная вода, содержащаяся внутри этих частиц. Это вполне закономерно, так как, являясь эндотермическим процессом, диссоциация приводит к охлаждению поверхностной воды и возрастанию вероятности нуклеации льда в ней. В свою очередь, начинаясь с поверхности, кристаллизация инициирует фазовый переход вода–лед в жидком ядре газогидратной частицы.

В заключение отметим, что методом ЯМР получены убедительные доказательства разложения фреоногидрата-12 на газ и переохлажденную воду в области отрицательных температур, что является отправной точкой для определения магнитно-релаксационных параметров этой воды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 10-05-00270-а), программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 13.7.4) и междисциплинарного проекта № 62 СО РАН.

Литература

- Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И.** Газовые гидраты. М., Химия, 1980, 296 с.
- Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А. и др.** Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовая пром-сть, спец. вып. Газовые гидраты, 2006, с. 36–46.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М.** Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов пропана при $T < 270\text{ K}$ // Докл. РАН, 2007, т. 417, № 2, с. 217–220.
- Чижик В.И.** Ядерная магнитная релаксация. Учеб. пособие. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1991, 256 с.
- Aichele C.P., Chapman W.G., Rhyne L.D.** Nuclear magnetic resonance analysis of methane hydrate formation in water-in-oil emulsions // Energy and Fuels, 2009, vol. 23, p. 835–841.
- Gao S., Chapman W.G., House W.** Application of low field NMR T_2 measurements to clathrate hydrates // J. Magnetic Resonance, 2009, vol. 197, p. 208–212.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Zavadovsky A.G.** Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below ice point // Chem. Eng. Sci., 2009, vol. 64, p. 1160–1166.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al.** Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P – T phase diagram // Chem. Eng. Sci., 2010, vol. 65, p. 906–914.
- Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B.** Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science, 1996, vol. 273, p. 1843–1848.
- Watanabe K., Wake T.** Measurement of unfrozen water content and relative permittivity of frozen unsaturated soil using NMR and TDR // Cold Regions Sci. and Technol., 2009, vol. 59, p. 34–41.

Поступила в редакцию
23 февраля 2011 г.