

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭФФЕКТИВНОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

М.В. Школа, Н.Е. Шлегель, П.А. Стрижак

*Томский политехнический университет,
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, гр. 5БМ33*

Научный руководитель: Н.Е. Шлегель, канд. техн. наук, инженер-исследователь, ИШФВП ТПУ

Газовые гидраты – это нестехиометрические соединения, образованные водой и небольшими молекулами газа в условиях высокого давления и низкой температуры [1]. Молекулы воды соединяются водородными связями, образуя каркасную структуру, а молекулы газа запечатываются в каркасной конструкции под эффект сил Ван-дер-Ваальса [2]. В качестве газа могут использоваться метан, этан, пропан, диоксид углерода, азот и др. В окружающей среде гидраты природного газа встречаются в морских отложениях и районах вечной мерзлоты [3].

Газовые гидраты привлекают все больший исследовательский интерес из-за разнообразия их применения. Клатратные гидраты, образованные негорючими газами (CO_2 , N_2 , Ar), могут быть использованы в качестве огнетушащих веществ, поскольку при диссоциации гидратов снижается температура горящих материалов, а выделяющиеся негорючие газы вытесняют кислород из очага возгорания [4]. Такие гидраты могут быть созданы из дымовых газов, образующихся на угольных станциях, металлообрабатывающих заводах и других объектах в результате сжигания топлива.

В настоящее время газогидраты пока не нашли широкого применения для локализации и ликвидации возгораний вследствие отсутствия результатов экспериментальных и теоретических исследований условий горения материалов при контакте с ними. Важно обосновать, насколько они эффективны. Целесообразно определить условия, при которых происходит активная диссоциация гидрата двуокиси углерода.

Для синтеза гидрата двуокиси углерода использовался экспериментальный стенд, схема которого приведена на рис. 1. На первом этапе синтеза в емкость реактора 8 через заливную воронку 4 подавался раствор воды с ПАВ в объеме 150 мл. Использовались следующие поверхностно активные вещества: лаурилсульфат натрия, состав огнетушащий ОС-5, пенообразователь и Tween-80. Далее производился запуск электродвигателя 7, который приводил в движение магнитную мешалку 3. Использование магнитной мешалки необходимо для распределения раствора по стенкам реактора в целях интенсификации процессов теплообмена. После этого в реактор 8 с помощью вентиля 5 подавалась двуокись углерода до достижения значения давления около 60 бар. Синтез газогидратов проводился при скорости вращения магнитно-перемешивающего устройства около 1100 об/мин. Процесс гидратообразования завершался, при достижении постоянных значений давления и температуры в течении длительного времени, т. е. равновесного состояния двуокиси углерода ($P = 12,3$ бар).

После изготовления газового гидрата проводились экспериментальные исследования по скорости диссоциации. На первом этапе эксперимента с помощью вентиля сброса давления 11 осуществлялось выпуск газа из реактора до достижения атмосферного давления. Затем отключалось перемешивающее устройство. На термостате устанавливалось значение температуры в диапазоне от 0 до +70 °С. Процесс диссоциации газового гидрата, сопровождающийся повышением давления и температуры, длился до тех пор, пока температура в реакторе не стабилизировалась, а давление в течение 6 часов оставалось неизменным, т. е. пока не наступит равновесное состояние газа.

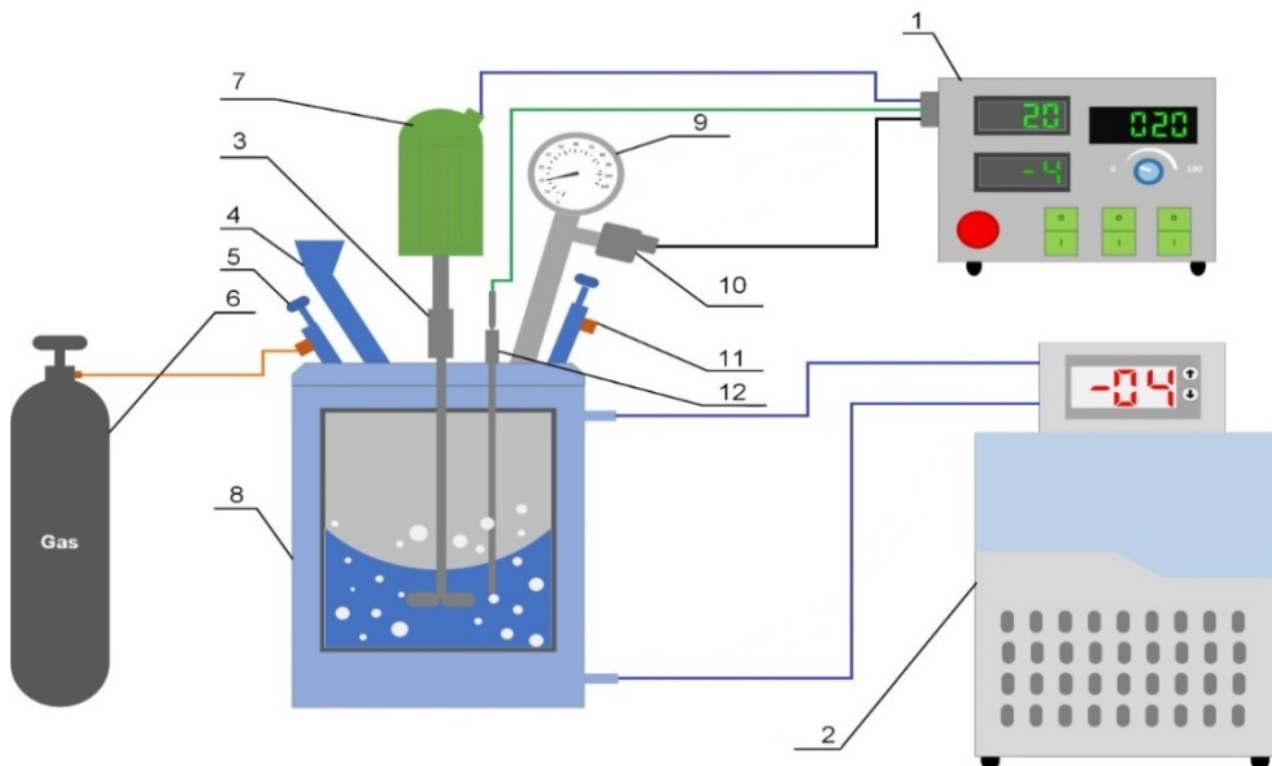


Рис. 1. Схема экспериментального стенда для синтеза газовых гидратов:
1 – блок управления; 2 – термостат; 3 – магнитно-перемешивающее устройство;
4 – заливная воронка; 5 – вентиль подачи газа; 6 – баллон с газом; 7 – электродвигатель;
8 – реактор; 9 – показывающий манометр; 10 – датчик давления;
11 – вентиль сброса давления; 12 – датчик температуры

На рис. 2 приведены результаты экспериментального исследования характеристик диссоциации гидрата двуокиси углерода объемом около 150 мл, произведенным с добавлением ОС-5, в зависимости от температуры внешней среды (от 0 до 70 °С).

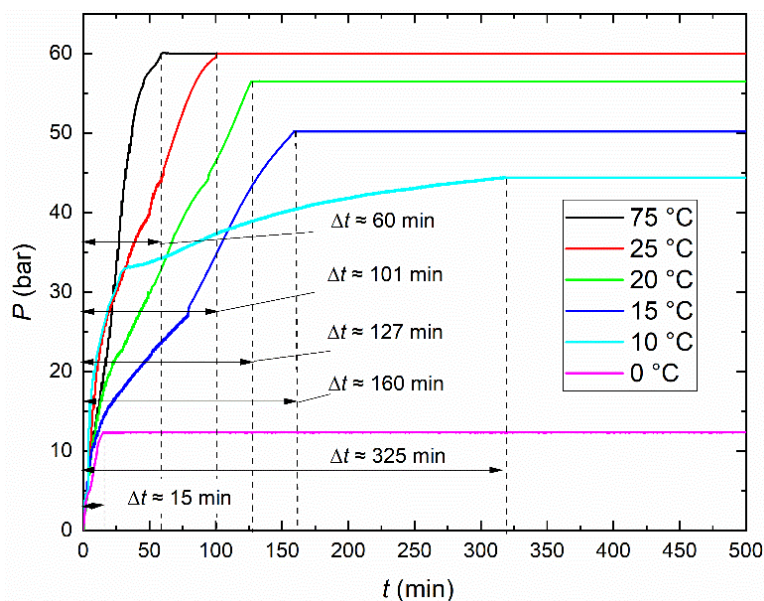


Рис. 2. Изменение давления во времени при диссоциации искусственного гидрата с использованием ОС-5

Анализ полученных экспериментальных результатов позволил выделить два этапа диссоциации гидрата двуокиси углерода. На первом этапе при диссоциации газа, повышение температуры приводило к выходу газа в местах соприкосновения со стенками реактора. Выделение газа протекало неактивно в течении первых 10 мин, так как между газовым гидратом и стенками реактора формировалась пленка из воды. Это приводило к самоконсервации внутренних слоев гидрата (блокированию их выхода). Дальнейший нагрев гидрата способствовал повышению температуры в пленке воды. Это приводило к увеличению площади теплообмена и интенсификации диссоциации газа из внутренних слоев гидрата. Этот процесс постепенно переходил во второй этап диссоциации гидрата двуокиси углерода, а именно на выход равновесного состояния газа.

Наиболее быстрый выход газа из гидрата происходил при 75 °С процесс завершился через 60 мин после начала эксперимента со значением давления в реакторе 60,3 бар. При уменьшении температуры внутри реактора увеличивалось время диссоциации и снижалось максимальное давление.

Для эффективного использования гидрата диоксида углерода в пожаротушении необходимо установить оптимальное время диссоциации газового гидрата и максимальное значение концентрации газа. Для этого использовался экспериментальный стенд, представленный на рис. 3.

Результаты экспериментального исследования характеристик диссоциации искусственного газового гидрата двуокиси углерода с использованием трех различных по массе навесок 35, 50 и 70 г. приведены на рис. 4. Анализируя полученные результаты, стоит отметить, что максимальная объемная концентрация углекислоты около 46 % достигается при использовании 70 г газового гидрата. Увеличение массы газового гидрата в 2 раза приводит к значительному увеличению длительности диссоциации примерно в 3,5 раза. Необходимо сократить длительность процесса, но при этом сохранить эффективность выхода двуокиси углерода.

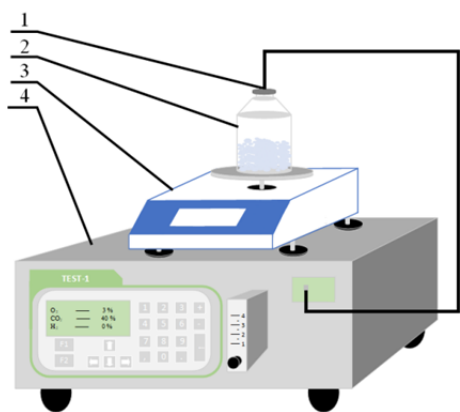


Рис. 3. Схема экспериментального стенда для оценки скорости диссоциации и состава газового гидрата:

- 1 – штуцер для подключения газоанализатора;
- 2 – емкость с образцом гидрата; 3 – весы;
- 4 – газоанализатор

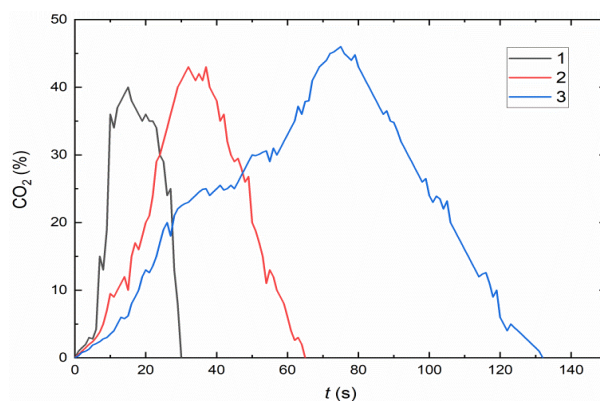


Рис. 4. Значения концентрации углекислоты в процессе диссоциации при варьировании массы навески образцов, г:
1 – 35; 2 – 50; 3 – 70

Для увеличения эффективности выхода двуокиси углерода проведены экспериментальные исследования по интенсификации теплообменных механизмов гранул гидрата, для чего к гидрату добавлялось около 25 мл воды (рис. 5). Такой подход позволил снизить время выхода двуокиси углерода практически в 2 раза, а также увеличить диапазон его максимальной концентрации на 10 %.

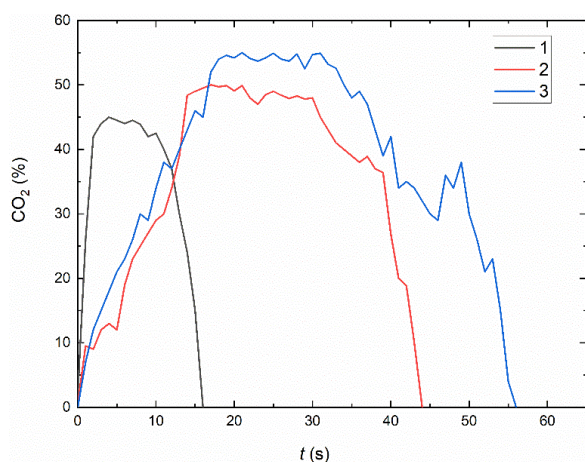


Рис. 5. Значения концентрации углекислоты в процессе диссоциации при добавлении воды 25 мл и варьировании массы навески образцов, г: 1 – 35; 2 – 50; 3 – 70

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feng Y. et al. Effect of gas hydrate formation and dissociation on porous media structure with clay particles // Appl. Energy. – 2023. – V. 349. – P. 121694. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121694>.
2. Chen B. et al. Unsaturated water flow-induced the structure variation of gas hydrate reservoir and its effect on fluid migration and gas production // Energy. – 2023. – V. 282. – P. 128843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128843>.
3. Chong Z.R. et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // Appl. Energy. – 2016. – V. 162. – P. 1633–1652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.061>.
4. Hatakeyama T. et al. Fire Extinction Using Carbon Dioxide Hydrate // Ind. & Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48. – P. 4083–4087. <https://doi.org/10.1021/ie8019533>.

ОКИСЛЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ AL И AL-CU ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУХЕ

Д.В. Теплов*, А.Г. Коротких

Томский политехнический университет,
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, гр. А2-11*

Научный руководитель: А.Г. Коротких, д.ф.-м.н., профессор НОЦ И.Н. Бутакова ИШЭ ТПУ

За счет высокой реакционной способности и интенсивного тепловыделения при взаимодействии с окислителем наноразмерные порошки (НП) металлов являются перспективным направлением развития современных энергетических композиций. В течении последних 50 лет [1] ведется активная работа по изучению возможности практического применения алюминия и алюминиевых сплавов. Благодаря высокой объемной и массовой плотности энергии, выделяемой при окислении НП алюминия могут применяться в составе твердых топлив и гелеобразных композиций двигательных установок, газогенераторов, в пиротехнических составах, а также в качестве компонента взрывчатых веществ [2].

Наличие огнеупорного оксидного слоя Al_2O_3 на поверхности НП Al (до 50 мас. %) [3] и возможный эффект «старения» при хранении в составе топливных композиций, содержащих окислитель, способствуют снижению концентрации активного металла, выделения тепла при окислении и, как следствие, энергетических характеристик двигательной установки.

Для снижения массовой доли оксида Al_2O_3 на поверхности частиц алюминия, как правило прибегают к уменьшению диаметра частиц алюминия и снижению толщины оксидной плен-