

А. Г. Гройсман

*Теплофизические
СВОЙСТВА
ГАЗОВЫХ
ГИДРАТОВ*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЯКУТСКИЙ ФИЛИАЛ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА

А. Г. ГРОЙСМАН

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ
ГИДРАТОВ

Ответственный редактор
д-р техн. наук Л. М. НИКИТИНА



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1985

Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. — Новосибирск: Наука, 1985.

Монография посвящена исследованию теплофизических свойств газовых гидратов и дисперсных сред, насыщенных газовыми гидратами. Разработана надежная методика экспериментальных определений коэффициентов тепло- и температуропроводности, теплоемкости, теплот диссоциации, кинетики образования газовых гидратов.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников, занимающихся исследованием теплофизических свойств дисперсных материалов, разработкой газовых и газогидратных месторождений, проектированием систем добычи и транспорта газа, а также технологических схем, связанных с наличием газовых гидратов.

Рецензенты Э. А. Бондарев, Н. С. Иванов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Основные обозначения	6
Глава 1. Общие сведения о газовых гидратах	7
Глава 2. Методика определения теплофизических свойств	16
2.1. Обзор экспериментальных методов определения теплофизических свойств и выбор методики	—
2.2. Теория метода	18
2.3. Описание экспериментальной установки и методика проведения экспериментов	20
2.4. Ошибки метода	24
Глава 3. Теплофизические свойства газовых гидратов	29
3.1. Методика получения исследуемых образцов газовых гидратов	—
3.2. Теплофизические свойства льда и снега	32
3.3. Теплоемкость газовых гидратов	37
3.4. Коэффициенты тепло- и температуропроводности газовых гидратов	47
Глава 4. Теплофизические свойства дисперсных сред, насыщенных газовыми гидратами	52
4.1. Методика получения исследуемых образцов гидратонасыщенных дисперсных сред	—
4.2. Теплофизические свойства песчаников и кварцевого песка	58
4.3. Теплофизические свойства песчаника и кварцевого песка, насыщенных газовыми гидратами	61
Глава 5. Теплота разложения гидратов природного газа	64
5.1. Теоретические методы расчета теплоты разложения газовых гидратов	—
5.2. Экспериментальное исследование равновесных условий и теплоты разложения газовых гидратов	74
Глава 6. Кинетика образования гидратов природного газа	78
6.1. Обзор исследований кинетики образования газовых гидратов	—
6.2. Экспериментальное исследование кинетики образования гидратов природного газа	81
6.3. Определение состава гидратов природного газа	85
Литература	87

ПРЕДИСЛОВИЕ

Открытие советскими учеными В. Г. Васильевым, Ю. Ф. Макогоном, Ф. А. Требиным, А. А. Трофимуком и Н. В. Черским [1] газовых месторождений в газогидратной фазе на Крайнем Севере и в Сибири требует решения ряда вопросов, связанных с поиском и разработкой таких месторождений [2—4], и один из главных — тепловое взаимодействие скважин и газопроводов с мерзлыми породами и образование так называемых газовых гидратов — веществ, напоминающих фирновый лед [2]. Большое количество северных газовых месторождений расположено в зоне вечной мерзлоты, достигающей мощности 1500 м, где газ и вода находятся в условиях, близких к условиям образования газовых гидратов. При эксплуатации скважин в призабойной зоне могут образовываться гидраты, что, в свою очередь, вызывает резкое снижение дебита, вплоть до полной закупорки скважин [2, 5]. При эксплуатации газопроводов, газ в которых подается под большим давлением, также могут образовываться гидраты, что приводит к авариям [2, 6—8].

С другой стороны, газовые гидраты находят полезные применения: их можно использовать для транспорта и хранения газа [9], в химической технологии для разделения газовых смесей [4], опреснения морской воды [10].

В целях экономного расходования этого ценного сырья и снижения потерь при его добыче и транспорте необходимо оптимизировать эксплуатационные процессы, протекающие в условиях возможного образования газовых гидратов. Для этого нужно знать условия их образования, кинетику образования гидратов в свободном объеме и в дисперсных средах и их тепловые свойства: коэффициенты тепло- и температуропроводности, удельные теплоемкость и теплоту диссоциации.

Если условия образования гидратов индивидуальных и природных газов довольно хорошо изучены и разработаны методики их расчетов [2—4, 7], то гораздо меньше работ посвящено исследованию кинетики образования газовых гидратов и совсем мало — исследованию их тепловых свойств. Известна только одна экспериментальная работа [11] по определению коэффициента тепло-

проводности гидрата пропана и песка, насыщенного гидратами пропана, при температуре 275 К и давлении 0,48 МПа и одна — по определению теплоты диссоциации гидрата углекислого газа [12].

Цель данной монографии — исследование тепловых свойств газовых гидратов и дисперсных сред, насыщенных газовыми гидратами. Разработана комплексная методика, позволяющая в процессе одного опыта на одном и том же образце определять коэффициенты тепло- и температуропроводности, теплоемкость и теплоту диссоциации, состав и параметры диссоциации газовых гидратов, а также кинетику их образования как в свободном объеме, так и в дисперсных средах.

На основе этой методики получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам газовых гидратов и гидратонасыщенных дисперсных сред, обнаружен эффект миграции влаги при гидратообразовании в дисперсных средах.

Изложенные в книге результаты базируются на работах, выполненных в Институте физико-технических проблем Севера Якутского филиала СО АН СССР.

В проведении экспериментальных исследований и расчетов принимали участие сотрудники: А. С. Королев, В. М. Сокольников, А. И. Столповский, В. М. Билушов и А. З. Саввин, которым автор выражает благодарность. Автор признателен также докторам технических наук Л. М. Никитиной и Э. А. Бондареву за поддержку и внимание к проводившимся работам.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	R — универсальная газовая постоянная, Дж(моль·К)
c — коэффициент теплоемкости, Дж/(кг·К)	r — радиус (текущая координата), м
E — внутренняя энергия, Дж	S — энтропия, Дж/К
F — свободная энергия, Дж	T — температура, К
F_0 — число Фурье	V — объем, м^3
G — энергия Гиббса, Дж	v — удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$
Gr — критерий Грасгофа	W — влажность образца, %
H — энтальпия, Дж	Z — коэффициент сжимаемости
K_i — критерий Кирпичева	α — коэффициент линейного расширения, К^{-1}
k — постоянная Больцмана, Дж/К	η — коэффициент вязкости, Па·с
M — символическое обозначение газа-гидратообразователя	θ — степень заполнения полостей
N_A — число Авогадро	λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
n — число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа в гидрате	μ — химический потенциал, Дж/моль
P_0 — критерий Померанцева	ν — концентрация компонента в газовой смеси, кг/кг
P_r — критерий Прандтля	Π — пористость, $\text{м}^3/\text{м}^3$
P — давление, Па	ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
	τ — время, с

ВЕРХНИЕ ИНДЕКСЫ

0 — величины, относящиеся к пустой «гипотетической» решетке гидрата	(1) — величины, относящиеся к водному раствору газа
I — величины, относящиеся к гидратам I структуры	(2) — величины, относящиеся к гидратной фазе
II — величины, относящиеся к гидратам II структуры	(3) — величины, относящиеся к парогазовой смеси
	~ — парциальные величины
	— — средние величины

НИЖНИЕ ИНДЕКСЫ

i — величины, относящиеся к i -му компоненту газовой смеси	V — величины, при постоянном объеме
j — величины, относящиеся к полости j -го типа	эф — эффективные значения величин
P — величины при постоянном давлении	

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЗОВЫХ ГИДРАТАХ

Исследование газовых гидратов началось в прошлом веке, когда в 1811 г. Г. Дэви открыл новое соединение — гидрат хлора [13], а в 1823 г. М. Фарадей определил его состав [13]. Однако до последнего времени предполагалось, что в естественных условиях в природе гидраты не существуют. В 1969 г. Госкомитет по делам изобретений и открытий при СМ СССР зарегистрировал открытие «Свойство природного газа образовывать в земной коре залежи в твердом газогидратном состоянии», авторами которого стали В. Г. Васильев, Ю. Ф. Макогон, Ф. Г. Требин, А. А. Трофимук и Н. В. Черский [1]. Оказалось, что газовые гидраты очень широко распространены в природе. По мнению ряда ученых, они могут встречаться не только на Земле, но и в космосе [14, 15], в частности на астероидах и в ядрах комет [16]. Наличие в природе газовых гидратов может приводить к фракционированию изотопов [17, 18]. Свойства воды некоторые исследователи объясняют присутствием в воде газогидратных комплексов [19]. Как и вода, газовые гидраты играют важную роль в биологических процессах. Так, механизм газовой анестезии объясняют образованием газовых гидратов в клетках [20, 21]. Вода, полученная при плавлении газовых гидратов, имеет повышенную биохимическую активность [9].

Исследования по газовым гидратам обобщены в сериях работ М. Штакельберга и его сотрудников [20—30], Я. Ван-дер-Ваальса с соавторами [31—36], в обзорах [37, 38] и монографиях [2—6, 13, 39—45].

Газовые гидраты — это молекулярные кристаллы, относящиеся к классу нестехиометрических клатратных соединений. Общая формула газовых гидратов $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M означает включенную молекулу газа, n — число молекул воды, приходящихся на одну включенную молекулу газа, причем n — переменное число, зависящее от типа гидратообразователя, давления и температуры.

Структура газовых гидратов раскрыта рентгенографическими работами М. Штакельберга и его коллег [22, 23, 29, 30]. Кристаллическая решетка газовых гидратов построена из молекул воды, соединенных между собой водородными связями. В полостях меж-

Таблица 1.1. Параметры элементарных ячеек газовых гидратов

Параметры	Структура I		Структура II	
	Малая полость	Большая полость	Малая полость	Большая полость
Идеальный состав	$M_1 \cdot 3M_2 \cdot 23H_2O$		$M_1 \cdot 2M_2 \cdot 17H_2O$	
Длина ребра элементарной ячейки, A , нм	1,2		1,74	
Количество молекул воды в ячейке, n_0	46		136	
Количество полостей в ячейке, N_j	2	6	16	8
Количество молекул воды, окружающих полость, n_j	20	24	20	28
Радиус полости, r_{0j} , нм	0,395	0,43	0,391	0,473
Среднее число молекул воды, приходящихся на одну полость, \bar{n}	5,75		5,67	

ду ними включены молекулы газа, связанные с молекулами воды ван-дер-ваальсовыми силами. Газовые гидраты образуют две кубические кристаллические структуры, и соответственно различают две группы газовых гидратов: со структурой I и II. Параметры элементарных ячеек газовых гидратов обеих структур приведены в табл. 1.1.

Статистическая модель газовых гидратов описана в ряде работ [31, 32, 46, 47]. Анализ базировался на следующих предположениях:

- 1) распределение молекул воды по свободным энергиям не зависит от степени заполнения полостей;
- 2) в каждой полости размещается не более одной газовой молекулы;
- 3) взаимодействием включенных молекул можно пренебречь;
- 4) полости имеют сферическую форму, а стенки содержат относительно большое число молекул, так что поле сил, действующих на включенную молекулу в полости, имеет сферическую симметрию;
- 5) движение включенной молекулы в полости рассматривается как свободное вращение;
- 6) справедлива классическая статистика.

Предполагается, что кристалл газового гидрата содержит $(N_1 + N_2)\bar{n}$ молекул воды, где N_1 — число малых полостей, N_2 — число больших полостей, \bar{n} — число молекул воды, приходящихся на одну полость, и что при равновесии часть полостей занята молекулами газовой смеси. Обозначим степень заполнения j -й полости молекулами газа i -го вида θ_{ij} . Для принятых предположений свободная энергия газового гидрата запишется следующим образом:

$$F = F^0 + kT \sum_{j=1,2} N_j \left\{ \sum_i \theta_{ij} \ln \theta_{ij} + \left(1 - \sum_i \theta_{ij}\right) \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij}\right) - \right.$$

$$\left. - \sum_i \theta_{ij} \ln Z_{ij}(T) \right\}. \quad (1.1)$$

Из уравнения (1.1) получим выражения для химических потенциалов газа и воды в гидратном кристалле

$$\mu_i = kT \ln \frac{\theta_{ij}}{\left(1 - \sum_i \theta_{ij}\right) Z_{ij}(T)}, \quad (1.2)$$

$$\mu_{H_2O} = \frac{N}{(N_1 + N_2)\bar{n}} \left(\frac{\partial F^0}{\partial N_2} \right)_{N_1/N_2} + \frac{kT}{(N_1 + N_2)\bar{n}} \sum_j N_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij}\right). \quad (1.3)$$

Если в выражении (1.3) $\theta_{ij} = 0$, то

$$\mu_{H_2O}^0 = \frac{N_1}{(N_1 + N_2)\bar{n}} \left(\frac{\partial F^0}{\partial N_2} \right)_{N_1/N_2}. \quad (1.4)$$

Рассмотрим термодинамическое равновесие в трехфазной области: вода (или лед), газовая смесь и водный клатрат смеси газов. Газ и водяной пар, находящиеся в равновесии с кристаллом, считаются идеальными. Тогда их химические потенциалы представит в виде

$$\begin{aligned} \mu_{i,r}/(kT) &= \mu_{i,r}^{ст}/(kT) + \ln P_{i,r} = \\ &= \ln (P_{i,r}/(kT)) - \ln (2\pi m_i kT/h^2)^{3/2}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\mu_{H_2O,r}/(kT) = \mu_{H_2O,r}^{ст}/(kT) + \ln P_{H_2O,r}. \quad (1.6)$$

При равновесии равны химические потенциалы воды во всех трех фазах; в гидратном кристалле, воде (или во льду) и в водяном паре и химические потенциалы газа, включенного в полости гидрата, и в газовой смеси. Запишем условия термодинамического равновесия фаз:

$$\mu_{i,r} = \mu_{i,гидр}, \quad (1.7)$$

$$\mu_{H_2O,r} = \mu_{H_2O,гидр}, \quad (1.8)$$

$$\mu_{H_2O,ж} = \mu_{H_2O,гидр} \text{ или } \mu_{H_2O,л} = \mu_{H_2O,гидр}. \quad (1.9)$$

Из условия (1.8), используя выражения (1.2) и (1.5), получим изотерму Ленгмюра [31]

$$P_i = \frac{kT (2\pi m_i kT)}{h^3 Z_{ij}(T)} \frac{\theta_{ij}}{1 - \sum_i \theta_{ij}} = \frac{1}{C_{ij}(T)} \frac{\theta_{ij}}{\left(1 - \sum_i \theta_{ij}\right)}, \quad (1.10)$$

или

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} P_i}{1 + \sum_i C_{ij} P_i}, \quad (1.11)$$

где

$$C_{ij}(T) = \frac{Z_{ij}(T) h^3}{kT (2\pi m_i kT)^{3/2}} \quad (1.12)$$

— константа Ленгмюра i -го газа для j -й полости. Из условия (1.7) с учетом выражений (1.3), (1.4) и (1.6) находим уравнение Баррера — Стюарта [32]

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{1}{(N_1 + N_2)^n} \sum_j N_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij} \right). \quad (1.13)$$

Используя (1.11), уравнение (13) можно переписать следующим образом:

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^0}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{(N_1 + N_2)^n} \sum_j N_j \ln \left(1 + \sum_i C_{ij} P \right), \quad (1.14)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — равновесное давление паров воды над водой, льдом или водным раствором при данной температуре; $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — равновесное давление паров воды над пустой решеткой при данной температуре.

Из условия (1.9) при помощи выражений (1.3) и (1.4) получим уравнение Баррера — Стюарта [32]

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{kT} = \frac{1}{(N_1 + N_2)^n} \sum_j N_j \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij} \right) = f(\theta) \quad (1.15)$$

или, используя (1.11),

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{kT} = \frac{1}{(N_1 + N_2)^n} \sum_j N_j \ln \left(1 + \sum_i C_{ij} P_i \right). \quad (1.16)$$

Учитывая предположения (1—4), можно найти функцию распределения включенной молекулы в полостях гидрата [31]:

$$Z_{ij}(T) = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\Psi_{ij}(0)}{kT} \right] \times \\ \times \int_0^{r_{oj}/2} \exp \left[-\frac{\Psi_{ij}(r) - \Psi_{ij}(0)}{kT} \right] 4\pi r^2 dr. \quad (1.17)$$

Для конкретизации вида функции $Z_{ij}(T)$ необходимо знать вид потенциальной функции в полости гидрата. В качестве первого приближения можно взять потенциал Леннарда — Джонса или Кихары: потенциал Леннарда — Джонса

$$\Phi_i(r) = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right], \quad (1.18)$$

потенциал Кихары

$$\Phi_i(r) = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i - 2a_i}{r - 2a_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i - 2a_i}{r - 2a_i} \right)^6 \right], \quad (1.19)$$

где ϵ_i — глубина потенциальной ямы; σ_i — расстояние, на котором $\Phi(r) = 0$; a_i — радиус сердечника молекулы.

Параметры потенциалов (1.18) и (1.19), описывающих взаимодействие включенной молекулы газа с одной из молекул воды, образующих стенки полости, выбирались из известных комбинационных правил:

$$\epsilon_i = \sqrt{\epsilon_M \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \sigma_i = \frac{1}{2} (\sigma_M + \sigma_{\text{H}_2\text{O}}), \quad a_i = \frac{1}{2} (a_M + a_{\text{H}_2\text{O}}).$$

Усредняя по всем ориентациям взаимодействие включенной молекулы газа с молекулами воды, образующими стенку полости, т. е., взяв интеграл

$$\Psi_{ij}(r) = \int_0^\pi \Phi_i(r) \frac{n_j}{2} \sin \theta d\theta,$$

получим

$$\frac{\Psi_{ij}(r) - \Psi_{ij}(0)}{kT} = \alpha_{ij} [\beta_{ij}^4 l(x) - 2\beta_{ij}^2 m(x)], \quad (1.20)$$

$$\text{где } \alpha_{ij} = \frac{n_j \epsilon_i}{kT}; \quad \beta_{ij} = \sqrt{2} \left(\frac{\sigma_i - a_i}{r_{oj}} \right)^3. \quad (1.21)$$

В случае потенциала Кихары [48]

$$\frac{\Psi_{ij}(0)}{kT} = \alpha_{ij} \left[\beta_{ij}^4 \left(\frac{r_{oj}}{r_{oj} - a_i} \right)^{12} - 2\beta_{ij}^2 \left(\frac{r_{oj}}{r_{oj} - a_i} \right)^6 \right], \quad (1.22)$$

$$l(x) = \frac{1}{20\sqrt{x}} \left[\left(1 - \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-10} - \left(1 + \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-10} \right] + \\ + \frac{1}{22r_{oj}\sqrt{x}} \left[\left(1 - \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-11} - \left(1 + \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-11} \right] - \left(\frac{r_{oj}}{r_{oj} - a_i} \right)^{12} \\ m(x) = \frac{1}{8\sqrt{x}} \left[\left(1 - \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-4} - \left(1 + \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-4} \right] + \\ + \frac{a_i}{10r_{oj}\sqrt{x}} \left[\left(1 - \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-5} - \left(1 + \sqrt{x} - \frac{a_i}{r_{oj}} \right)^{-5} \right] - \left(\frac{r_{oj}}{r_{oj} - a_i} \right)^6. \quad (1.23)$$

В случае потенциала Леннарда — Джонса [31]

$$\frac{\Psi_{ij}(0)}{kT} = \alpha_{ij} [\beta_{ij}^4 - 2\beta_{ij}^2], \quad (1.24)$$

$$l(x) = \frac{1 + 12x + 25,2x^2 + 12x^3 + x^4}{(1-x)^{10}}, \\ m(x) = \frac{1+x}{(1-x)^4} - 1, \quad (1.25)$$

Таблица 1.2. Значения коэффициентов в уравнении (1.29)

Гидратообразователь,	T, К	A	B	C
CH ₄	262—273,1	10,6414	1154,6078	0
	273,1—300	-521,45	19258,3	81,525
C ₂ H ₄	243—273,1	10,9703	1425,8209	0
	273,1—282	19,5531	3772,882	0
C ₂ H ₆	263—273,1	11,9206	1694,8599	0
	273,1—287,5	23,32221	4678,7140	0
C ₃ H ₆	258—273,1	9,9627	1168,0	0
	273,1—275	32,9057	7446,0	0
C ₃ H ₈	261—273,1	10,4242	1417,93	0
	273,1—277	31,4081	7149,1062	0
н-С ₄ H ₁₀	266—273,1	12,292	1192,0	0
	273,1—274	32,6860	6761,4	0
H ₂ S	250—273,1	9,8592	1334,1919	0
	273,1—302,6	18,9648	38,26,3495	0
CO ₂	267—273,1	18,4238	3369,1245	0
	273,1—283,1	21,8885	4323,5675	0
N ₂	268,6—273,1	10,5598	927,0	0
	273,1—291	19,1293	3257,0	0
O ₂	271,3—273,1	10,1168	838,0	0
	273,1—291	19,3082	3340,0	0

где в формулах (1.23) и (1.25) $x = y^2/r_{0j}^2$; y — расстояние от включенной молекулы до центра полости.

Функции распределения включенной молекулы газа в полости гидрата (1.17) можно записать так:

$$Z_{ij}(T) = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\Psi_{ij}(0)}{kT} \right] 2\pi r_{0j}^3 g_{ij}, \quad (1.26)$$

где
$$g_{ij} = \int_0^{0,25} V x \exp \{ \alpha_{ij} [2\beta_{ij}^2 m(x) - \beta_{ij}^4 l(x)] \} dx. \quad (1.27)$$

Подставляя (1.26) в (1.12), получим выражение для константы Ленгмюра [31]

$$C_{ij}(T) = \frac{2\pi}{kT} r_{0j}^3 g_{ij} \exp \left[-\frac{\Psi_{ij}(0)}{kT} \right]. \quad (1.28)$$

Однако для практического применения расчетных формул необходимо знать численные значения интегралов g_{ij} , являющихся

функциями параметров α и β . Последние определены формулами (1.21) и характеризуют взаимодействие молекул газа i -го типа с молекулами воды j -й полости при данной температуре.

В работе [49] интегралы g применялись при рассмотрении свойств жидкостей, но для небольшого набора α и β , что совершенно недостаточно для расчетов свойств газовых гидратов. Численные значения этих интегралов для широкого диапазона параметров α и β приведены в [2, 50].

Фазовые равновесия многих гидратов индивидуальных газов хорошо изучены экспериментально в широкой области температур и давлений. Зависимость равновесного давления образования от температуры может быть представлена в следующем виде [2, 4]:

$$\lg P = A - \frac{B}{T} + C \lg T, \quad (1.29)$$

где константы A , B , C для различных газов-гидратообразователей приведены в табл. 1.2.

Фазовые равновесия гидратов природных газов исследованы хуже. Условия образования гидратов природных газов некоторых месторождений приведены в [5].

Для гидрата природного газа произвольного состава условия образования необходимо рассчитывать. Существует ряд методов такого расчета. Общепринятым в настоящее время является применение уравнения Баррера — Стюарта. Логарифм отношения давлений в левой части уравнения (1.14) для гидратов обеих структур при различных температурах найден С. Ш. Быком и В. И. Фоминой [51, 52] (табл. 1.3).

Константы Ленгмюра в правой части уравнения (1.14) можно вычислить по формуле (1.28) либо воспользоваться эмпирическими уравнениями, предложенными И. Нагата и Р. Кобояши [53]:

$$C_{ij} = 10^{-5} \exp(A_{ij} - B_{ij}T), \text{ Па}^{-1}, \quad (1.30)$$

В. Пэрришем и Дж. Прауснитцем [54]:

$$C_{ij} = (A_{ij}/T) \exp(B_{ij}/T), \text{ Па}^{-1}. \quad (1.31)$$

Константы A и B из уравнения (1.40) приведены в табл. 1.4, из уравнения (1.31) — в табл. 1.5.

Газовые гидраты — нестехиометрические соединения. Для характеристики нестехиометричности вводят понятие степени заполнения полостей θ , т. е. числа заполненных полостей к общему

Таблица 1.3. Левая часть уравнения Баррера — Стюарта

T, К	Структура I	T, К	Структура II
268,16	0,17816	261,21	0,36403
269,16	0,18007	264,16	0,36505
270,66	0,18345	267,60	0,36599
272,16	0,19001	269,83	0,36646
279,89	0,23078	273,16	0,367
281,16	0,2567	275,16	0,393
282,82	0,2822	278,16	0,426

Таблица 1.4. Константы в эмпирическом уравнении (1.30)

Гидратообразователь	Структура I				Структура II			
	Малые полости		Большие полости		Малые полости		Большие полости	
	A	B	A	B	A	B	A	B
CH ₄	6,9153	0,03155	6,0966	0,02792	6,0499	0,02844	6,2957	0,02845
C ₂ H ₆	9,4892	0,04058	11,9410	0,04180	9,4892	0,04058	11,9410	0,04180
C ₂ H ₄	18,1735	0,07287	20,2959	0,07287	18,1735	0,07287	20,2959	0,07287
C ₃ H ₈	—	—	—	—	—	—	18,2760	0,04618
C ₃ H ₆	—	—	—	—	—	—	9,6250	0,01816
изо-C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	—	13,6942	0,02773
N ₂	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475
H ₂ S	6,0658	0,01174	4,4568	0,01174	4,8258	0,00934	2,4030	0,00633
CO ₂	14,9976	0,05884	15,2076	0,05886	23,035	0,09037	25,2710	0,09781

числу полостей. Степень заполнения можно определить по изо-терме Ленгмюра (1.11).

Состав гидрата характеризуют числом n — количеством молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа. Зная степени заполнения, можно найти состав гидрата газовой смеси [47]:

$$n^I = \frac{23}{\sum \theta_{1i} + 3 \sum \theta_{2i}} \text{ для I структуры,} \quad (1.32)$$

$$n^{II} = \frac{17}{2 \sum \theta_{1i} + \sum \theta_{2i}} \text{ для II структуры.} \quad (1.33)$$

В работе [5] рассчитывали состав гидратов природных газов различной плотности.

Относительная плотность газ-а-гидратообразователя	0,6	0,7	0,8	0,9
Состав гидрата	M·8H ₂ O	M·9H ₂ O	M·10H ₂ O	M·11H ₂ O

При образовании гидратов газовых смесей происходит перераспределение компонентов исходной газовой смеси. Содержание i -го компонента в гидратной фазе может быть найдено по следующим формулам [45]:

$$X_i^I = \frac{\theta_{1i} + 3\theta_{2i}}{\sum \theta_{1i} + 3 \sum \theta_{2i}} \cdot 100\% \text{ для I структуры,} \quad (1.34)$$

$$X_i^{II} = \frac{2\theta_{1i} + \theta_{2i}}{2 \sum \theta_{1i} + \sum \theta_{2i}} \cdot 100\% \text{ для II структуры.} \quad (1.35)$$

Плотность газовых гидратов можно найти, зная размеры элементарной ячейки и степени заполнения полостей [2]:

$$\rho = \frac{n_0 M_{H_2O} + \sum N_j \sum \theta_{ij} \cdot M_i}{N_A A^3} \quad (1.36)$$

Таблица 1.5. Константы в эмпирическом уравнении (1.31)

Гидратообразователь	Структура I				Структура II			
	Малые полости		Большие полости		Малые полости		Большие полости	
	A, 10 ⁸	B, 10 ⁻³	A, 10 ⁷	B, 10 ⁻³	A, 10 ⁸	B, 10 ⁻³	A, 10 ⁷	B, 10 ⁻³
CH ₄	3,7237	2,7088	1,8372	2,7379	2,9560	2,6951	7,6951	2,2027
C ₂ H ₆	—	—	0,6906	3,63166	—	—	4,0818	3,0384
C ₂ H ₄	0,0890	2,3969	0,5448	3,6638	0,0641	2,0425	3,4940	3,1071
C ₃ H ₈	—	—	—	—	—	—	1,2353	4,4061
C ₃ H ₆	—	—	—	—	—	—	2,0174	4,0057
цикло-C ₃ H ₈	—	—	—	—	—	—	1,3136	4,6534
изо-C ₄ H ₁₀	—	—	—	—	—	—	1,5730	4,4530
N ₂	3,8087	2,2025	1,8420	2,3013	3,0284	2,1750	7,5149	1,8606
O ₂	17,3629	2,2893	5,7732	1,9354	14,4306	2,3826	15,3820	1,5187
CO ₂	1,1978	2,8605	0,8507	3,2779	0,9091	2,6954	4,8262	2,5718
H ₂ S	3,0343	3,7360	1,6740	3,6109	2,3758	3,7506	7,3631	2,8541
Ar	25,7791	2,2270	7,5413	1,9181	21,8923	2,3151	186,6043	1,9492
Kr	16,8620	2,8405	5,7202	2,4460	13,9926	2,9478	154,6043	1,9492
Xe	4,0824	3,6063	2,6063	2,0657	3,4133	3,2288	36467	8,3580
SF ₆	—	—	—	—	—	—	1,4122	4,5653

Плотность газовых гидратов определяется также из следующих эмпирических формул [10]:

$$\rho_I = 797 \left(1 + \frac{M}{18n_I} \right) \left(\frac{1,2 \text{ нм}}{A_I} \right)^3 \text{ для I структуры,} \quad (1.37)$$

$$\rho_{II} = 787 \left(1 + \frac{M}{18n_{II}} \right) \left(\frac{1,74 \text{ нм}}{A_{II}} \right)^3 \text{ для II структуры,} \quad (1.38)$$

где 797 и 787 кг/м³ — плотности незаполненных решеток гидратов структуры I и II,

В [5] рассчитывали плотность гидратов природного газа в зависимости от относительной плотности смеси:

Относительная плотность газ-а-гидратообразователя	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Плотность гидрата, кг/м ³	912,4	913,5	924,0	930,9	935,8

Плотность газового гидрата для газовой смеси произвольной относительной плотности предлагается вычислять по формуле [5]

$$\rho = 873 + 63\rho_{\text{г.отн.}} \quad (1.39)$$

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

2.1. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВЫБОР МЕТОДИКИ

Методам определения теплофизических характеристик λ , α , ϵ посвящено множество работ [55—61]. Существующие методы определения теплофизических свойств основаны на решениях уравнения теплопроводности для тел определенной геометрической формы при заданных краевых условиях или уравнений баланса энергии. Традиционно они делятся на стационарные и нестационарные, базирующиеся на решениях стационарного или нестационарного уравнений теплопроводности. Нестационарные методы включают четыре основные группы в соответствии с характером граничных условий:

- 1) методы, при которых на поверхности тела задано изменение температуры во времени;
- 2) методы, при которых на поверхности тела задано изменение теплового потока во времени;
- 3) методы, при которых поверхность тела обменивается теплом с окружающей средой по закону теплообмена Ньютона;
- 4) методы, при которых поверхность тела обменивается теплом с окружающей средой путем кондуктивной теплопроводности по закону Фурье. Для определения теплофизических свойств веществ используют методы с комбинированными граничными условиями.

Изменение температуры во времени проходит три стадии — начальную (иррегулярную), регулярную и стационарную. Соответственно методы делятся на методы начальной стадии теплообмена (чисто нестационарные, или иррегулярные) и методы регулярного режима. Различают регулярные режимы 1-го рода (нагрев или охлаждение в среде с постоянной температурой), 2-го рода (нагрев с постоянной скоростью) и 3-го рода (установившийся периодический прогресс). Методы в зависимости от формы исследуемого вещества подразделяются на методы пластины (плоского слоя), цилиндра и цилиндрического слоя (коаксиальных цилиндров), шара и сферического слоя. Разрабатываются также методы определения теплофизических свойств тел произвольной формы [62]. По способу измерения теплового потока, проходящего через образец, методы бывают абсолютные и относительные, в последнем случае в качестве эталонов используются материалы с хорошо известными теплофизическими свойствами.

Определению теплофизических свойств дисперсных материалов посвящены монографии [55, 56, 63, 64].

Наиболее апробированными и разработанными являются стационарные методы. Они характеризуются высокой точностью измерений, но определяют только коэффициент теплопроводности при одной фиксированной температуре. Сами опыты в большинстве случаев длительные, что делает их непригодными для исследований влажных материалов, так как возможна миграция влаги. Нестационарные методы, уступая по точности стационарным, обладают рядом преимуществ. Большинство из них позволяют в одном опыте определить все три теплофизические характеристики. Опыты длятся, как правило, мало времени, что дает возможность использовать их для исследования свойств влажных и нестабильных веществ. Из нестационарных методов выделяются методы регулярного режима 1-го и 2-го рода, так как они обладают простотой эксперимента и достаточно высокой точностью. Существенным недостатком метода регулярного режима 1-го рода является то, что с их помощью можно получить только одну теплофизическую характеристику (бикалориметром — коэффициент теплопроводности, α -калориметром — коэффициент температуропроводности).

Наибольшее распространение получили методы регулярного режима 2-го рода, основанные на квазистационарном тепловом режиме. Они отличаются простотой эксперимента, позволяют из одного опыта получить все три теплофизические характеристики, а если опыты в регулярном режиме 2-го рода проводить при известном постоянном тепловом потоке, поступающем в образец (метод адиабатической оболочки), то можно определить и четвертую характеристику — теплоту фазового перехода.

Для дисперсных сыпучих материалов (песка, снега и т. д.) удобна цилиндрическая форма ячеек. Кроме того, для экспериментов под высоким давлением обычно применяют цилиндрические камеры, что и обусловило форму образца.

В первых экспериментах по определению теплофизических свойств газовых гидратов нами использовались методы диатермической оболочки [2, 65—68], бикалориметра [69] и адиабатической оболочки [2, 68, 70—72]. Были построены соответствующие экспериментальные установки и выполнен ряд экспериментов. При определении теплофизических свойств по методу диатермической оболочки образцы получали в прозрачных камерах, изготовленных из оргстекла, что позволило визуально наблюдать за процессом гидратообразования, а тепловой поток измерять косвенно, при этом стенка камеры служила эталоном. Однако эта методика имеет недостатки: трудно измерять тепловой поток с большой точностью, нельзя проводить эксперименты при больших давлениях и, кроме того, измерительная ячейка неудобна в работе, так как ее стенки одновременно служат тепломером и на них наклеена батарея дифференциальных термпар. При засыпке дисперсных материалов и при работе под давлением термпары часто выходили из строя. Метод бикалориметра позволял выполнять эксперименты при больших давлениях, но определял только коэффициент теплопроводности.

Наиболее приемлемым по простоте расчетных формул и по удобству работы с образцами оказался метод адиабатической оболочки (метод комплексного определения теплофизических свойств в квазистационарном тепловом режиме при граничных условиях 2-го рода). Установка в процессе эксплуатации изменялась. К боковым охранам нагревателям добавлялись торцовые, а все электромеханические охранные системы заменялись электронными. На базе такой установки создана методика экспериментального определения целого комплекса теплофизических и физико-химических свойств газовых гидратов: кинетики образования гидратов, равновесных значений давления и температуры, теплот диссоциации, коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости.

Методика определения теплофизических свойств проверялась на образцах льда, снега, кварцевого песка. Опыты показали хорошее совпадение экспериментальных данных, найденных нами и полученных другими авторами.

2.2. ТЕОРИЯ МЕТОДА

Метод основан на решении следующей задачи: бесконечно длинный цилиндр радиуса r_c равномерно нагревается по всей поверхности при постоянной плотности теплового потока q_c :

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad T > 0, \quad r_c \geq r \geq 0, \quad T(r, 0) = T_0, \quad (2.1)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial r}(r_c, \tau) + \frac{q_c}{\lambda} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0, r) = 0, \quad T(0, \tau) \neq \infty.$$

Решение этой задачи приведено в работе [73]:

$$\vartheta = \frac{T(r, \tau) - T_0}{T_c - T_0} = \text{Ki} \left[2 \text{Fo} - \frac{1}{4} \left(1 - 2 \frac{r^2}{r_c^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0(\mu_n r/r_c)}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}) \right] = f(r/r_c, \text{Fo}). \quad (2.2)$$

Для оценки времени наступления квазистационарного режима вводят коэффициент иррегулярности:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} [2J_0(\mu_n r/r_c) \exp(-\mu_n^2 \text{Fo})] / [\mu_n^2 J_0(\mu_n)]}{f(r/r_c, \text{Fo})} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Время наступления квазистационарного режима с погрешностью ε на оси неограниченного цилиндра ($r = 0$) при $q_c = \text{const}$ приведено ниже [60]:

$\varepsilon, \%$	10	5	1	0,5	0,1
Fo	0,122	0,13	0,145	0,158	0,21

При наступлении квазистационарного режима суммой членов ряда с погрешностью ε в зависимости от Fo можно пренебречь, тогда

$$\vartheta = \text{Ki} \left[2 \text{Fo} - \frac{1}{4} \left(1 - 2 \frac{r^2}{r_c^2} \right) \right]. \quad (2.4)$$

Из последнего выражения следуют расчетные формулы

$$\lambda = \frac{q_c r_c}{2\Delta T} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_c^2} \right), \quad (2.5)$$

где $\Delta T = T(r_2, \tau) - T(r_1, \tau)$. Если положить $r_2 = r_c$ и $r_1 = 0$, получим выражение

$$\lambda = q_c r_c / (2\Delta T). \quad (2.6)$$

Дифференцируя (2.4) по времени, находим

$$b = dT(r, \tau) / d\tau = 2aq_c / (\lambda r_c) = \text{const}, \quad (2.7)$$

где $b = dT/d\tau$ — скорость нагрева цилиндра. Из формулы (2.7) и (2.5) следует

$$a = b(r_2^2 - r_1^2) / (4\Delta T), \quad (2.8)$$

$$\text{или } a = (r_2^2 - r_1^2) / (4\Delta \tau), \quad (2.9)$$

где $\Delta \tau$ — время запаздывания.

Если положить $r_2 = r_c$, $r_1 = 0$, то формулы (2.8) и (2.9) перейдут в следующие:

$$a = br_c^2 / (4\Delta T), \quad (2.10)$$

$$\text{или } a = r_c^2 / (4\Delta \tau). \quad (2.11)$$

Удельную теплоемкость можно найти по определению

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} q_c 2\pi r_c l \frac{d\tau}{dT} = \frac{2\pi q_c r_c l}{mb}. \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) перепишем в виде

$$c = 2q_c / (\rho b r_c). \quad (2.13)$$

Наконец, используя уравнение связи, получим

$$\lambda = a \rho r_c. \quad (2.14)$$

Таким образом, метод позволяет одновременно и независимо определять все теплофизические характеристики, а также равновесные значения давления и температуры (см. гл. 5), состав гидратов (см. главы 3 и 5), теплоту фазового перехода (см. гл. 5) и кинетику образования гидратов в свободном объеме и в дисперсных средах (см. гл. 6).

Наиболее приемлемым по простоте расчетных формул и по удобству работы с образцами оказался метод адиабатической оболочки (метод комплексного определения теплофизических свойств в квазистационарном тепловом режиме при граничных условиях 2-го рода). Установка в процессе эксплуатации изменялась. К боковым охраняемым нагревателям добавлялись торцовые, а все электромеханические охраняемые системы заменялись электронными. На базе такой установки создана методика экспериментального определения целого комплекса теплофизических и физико-химических свойств газовых гидратов: кинетики образования гидратов, равновесных значений давления и температуры, теплот диссоциации, коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости.

Методика определения теплофизических свойств проверялась на образцах льда, снега, кварцевого песка. Опыты показали хорошее совпадение экспериментальных данных, найденных нами и полученных другими авторами.

2.2. ТЕОРИЯ МЕТОДА

Метод основан на решении следующей задачи: бесконечно длинный цилиндр радиуса r_c равномерно нагревается по всей поверхности при постоянной плотности теплового потока q_c :

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad T > 0, \quad r_c \geq r \geq 0, \quad T(r, 0) = T_0, \quad (2.1)$$

$$-\frac{\partial T}{\partial r}(r_c, \tau) + \frac{q_c}{\lambda} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0, r) = 0, \quad T(0, \tau) \neq \infty.$$

Решение этой задачи приведено в работе [73]:

$$\vartheta = \frac{T(r, \tau) - T_0}{T_c - T_0} = \text{Ki} \left[2 \text{Fo} - \frac{1}{4} \left(1 - 2 \frac{r^2}{r_c^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0(\mu_n r/r_c)}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}) \right] = f(r/r_c, \text{Fo}). \quad (2.2)$$

Для оценки времени наступления квазистационарного режима вводят коэффициент иррегулярности:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} [2J_0(\mu_n r/r_c) \exp(-\mu_n^2 \text{Fo})] / [\mu_n^2 J_0(\mu_n)]}{f(r/r_c, \text{Fo})} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Время наступления квазистационарного режима с погрешностью ε на оси неограниченного цилиндра ($r = 0$) при $q_c = \text{const}$ приведено ниже [60]:

$\varepsilon, \%$	10	5	1	0,5	0,1
Fo	0,122	0,13	0,145	0,158	0,21

При наступлении квазистационарного режима суммой членов ряда с погрешностью ε в зависимости от Fo можно пренебречь, тогда

$$\vartheta = \text{Ki} \left[2 \text{Fo} - \frac{1}{4} \left(1 - 2 \frac{r^2}{r_c^2} \right) \right]. \quad (2.4)$$

Из последнего выражения следуют расчетные формулы

$$\lambda = \frac{q_c r_c}{2\Delta T} \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_c^2} \right), \quad (2.5)$$

где $\Delta T = T(r_2, \tau) - T(r_1, \tau)$. Если положить $r_2 = r_c$ и $r_1 = 0$, получим выражение

$$\lambda = q_c r_c / (2\Delta T). \quad (2.6)$$

Дифференцируя (2.4) по времени, находим

$$b = dT(r, \tau) / d\tau = 2aq_c / (\lambda r_c) = \text{const}, \quad (2.7)$$

где $b = dT/d\tau$ — скорость нагрева цилиндра. Из формулы (2.7) и (2.5) следует

$$a = b(r_2^2 - r_1^2) / (4\Delta T), \quad (2.8)$$

$$\text{или } a = (r_2^2 - r_1^2) / (4\Delta\tau), \quad (2.9)$$

где $\Delta\tau$ — время запаздывания.

Если положить $r_2 = r_c$, $r_1 = 0$, то формулы (2.8) и (2.9) перейдут в следующие:

$$a = br_c^2 / (4\Delta T), \quad (2.10)$$

или

$$a = r_c^2 / (4\Delta\tau). \quad (2.11)$$

Удельную теплоемкость можно найти по определению

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} q_c 2\pi r_c l \frac{d\tau}{dT} = \frac{2\pi q_c r_c l}{mb}. \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) перепишем в виде

$$c = 2q_c / (\rho b r_c). \quad (2.13)$$

Наконец, используя уравнение связи, получим

$$\lambda = a \rho r_c. \quad (2.14)$$

Таким образом, метод позволяет одновременно и независимо определять все теплофизические характеристики, а также равновесные значения давления и температуры (см. гл. 5), состав гидратов (см. главы 3 и 5), теплоту фазового перехода (см. гл. 5) и кинетику образования гидратов в свободном объеме и в дисперсных средах (см. гл. 6).

**2.3. ОПИСАНИЕ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ
И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Определение теплофизических свойств исследуемых образцов проводилось на экспериментальной установке, измерительная схема которой показана на рис. 2.1, а. Основным узлом установки является рабочая камера высокого давления (рис. 2.1, б).

Рабочей камерой служит толстостенный стальной цилиндр (внутренний диаметр 55, внешний 75 мм, высота 250 мм). Ци-

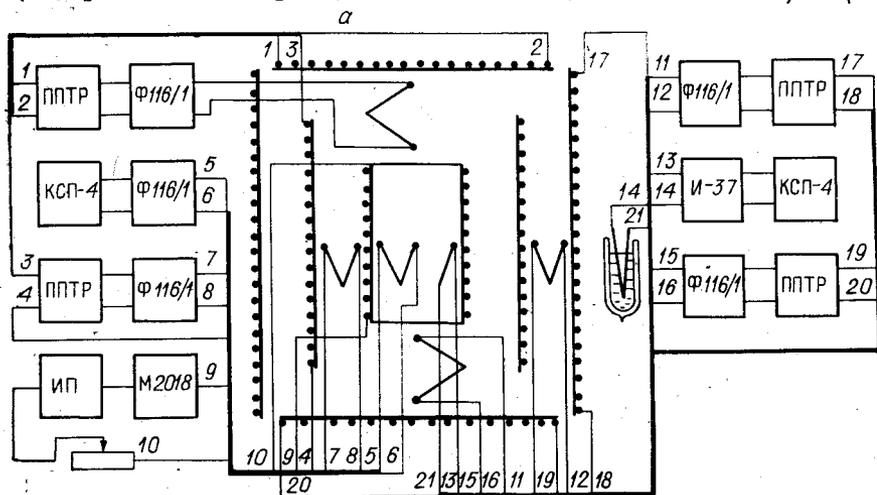


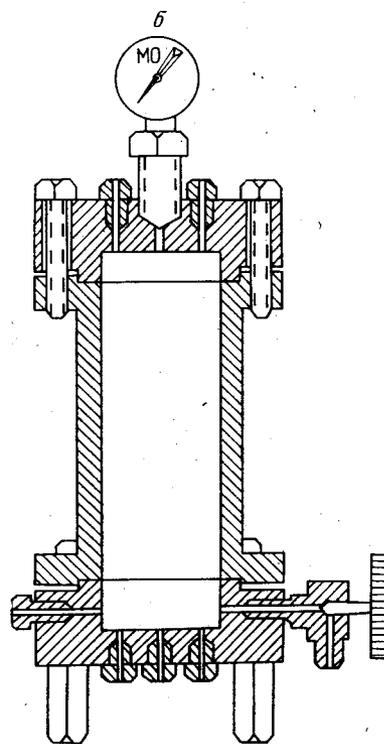
Рис. 2.1. Измерительная схема экспериментальной установки (а) и ее рабочая камера (б).

линдр зажимается с торцов стальными фланцами. Во фланцах стакана крепятся образцовый манометр типа МО-160, класс точности 0,4; вентиль для ввода газа. Через фланцы в камеру вводятся термо- и нагревательные провода, которые уплотняются во фланцах фторопластовыми прокладками. Для уплотнения фланцев используется вакуумная резина. Внутри камеры размещается измерительная ячейка (рис. 2.2).

Измерительная ячейка представляет собой три коаксиально расположенных цилиндра (8), (9), (10) из медной фольги, центрированные на торцах эбонитовыми крышками. Материалом для внутреннего цилиндра (10), в котором находится исследуемый материал, служит медная фольга толщиной 0,1 мм. Диаметр внутреннего цилиндра 30, длина 100 мм. На цилиндр плотно намотан константановый провод типа ПЭШОК сечением 0,20 мм, который является нагревателем (11) образца, создающим постоянный тепловой поток на его поверхности. Сопротивление нагревателя 500 Ом. Центрирующие эбонитовые крышки 7 и 13 полые. Внутри них приклеиваются торцовые нагреватели из константанового

провода с сопротивлением 30 Ом (6) и дифференциальные термопары (5), контролирующие нулевой перепад температур между верхней и нижней плоскостями и тем самым — отсутствие торцовых утечек тепла.

Все три медных цилиндра (8) — (10) прочно крепятся к нижней крышке (13) с помощью эпоксидной смолы. Верхняя крышка (7) плотно закрывает цилиндры. Средний (9) и внешний (10) цилиндры изготавливаются из медной фольги толщиной 0,15 мм. Размеры среднего цилиндра: диаметр 38, высота 110 мм; внешнего — соответственно 46 и 130 мм. На средний и внешний цилиндры плотно намотаны охранные нагреватели (12) из константанового про-



вода. Между внутренним и средним цилиндрами находятся медьконстантановые дифференциальные термопары (2), (1), контролирующие нулевой перепад, а следовательно, отсутствие боковых утечек тепла. Средний (9) и внешний (10) цилиндры и обе крышки (7, 13) служат адиабатической оболочкой. В измерительной ячейке во внутреннем цилиндре (8) крепятся измерительные медьконстантановые термопары (3), (4).

В исследуемом образце измеряются температура боковой поверхности и перепад температур между образцом и его боковой поверхностью. Горячий спай термопары (4), определяющий температуру поверхности образца, приклеивается клеем БФ к внутренней поверхности цилиндра. Холодный спай термостатируется

в сосуде Дьюара с тающим льдом. Константановый термоэлектрод, соединяющий горячий и холодный спаи, выводится из камеры через фторопластовое уплотнение во фланце. Свободные концы подсоединяются к одноточечному потенциометру КСП-4 через усилитель И-37 (см. рис. 2.1, а). Один спай термопары (3), измеряющей перепад между центром и поверхностью образца, приклеивается клеем БФ к внутренней поверхности цилиндра, второй — фиксируется в центре образца с помощью трубчатой инъекционной иглы для шприцев типа «Рекорд». Свободные концы термопары подсоединяются к потенциометру КСП-4 через фотокомпенсационный микровольт-микроамперметр Ф116/1. Адиабатичность процесса достигается с помощью охранных нагревателей и контролируется дифференциальными термопарами. Свободные кон-

цы дифференциальных термопар и охранные нагреватели присоединяются через Ф116/1 к полупроводниковым терморегуляторам (ППТР), поддерживающим нулевую разность температур между спаями. Принципиальная схема терморегулятора показана на рис. 2.3, а,

Спаи измерительных (3), (4) и боковых дифференциальных термопар (1), (2) находятся в одной горизонтальной плоскости, проходящей через центр измерительной ячейки. Питание нагревателя (11) и охранных нагревателей (6), (12) осуществляется стабилизированными выпрямителями (рис. 2.3, б, в). Ток в цепи нагревателя (11) образца измеряется амперметром М2018, класс точности 0,2. Все приборы ежегодно проверяются службой метрологии и соответствуют своему классу точности.

Медьконстантановые термопары изготавливаются из обмоточных проводов: константановых типа ПЭШОК сечением 0,20 мм и медных типа ПЭЛШО сечением 0,20. Все спаи тщательно гидроизолируются. Для градуировки используется тщательно изготовленная контрольная термопара. Рабочие термопары получали аналогично: из проводов, взятых из одних и тех же катушек

Рис. 2.2. Схема измерительной ячейки (обозначения в тексте).

ПЭШОК и ПЭЛШО. Для проверки идентичности испытывается группа из десяти одинаковых термопар. Разброс показаний не превышает 1% от измеряемой разности температур. Разброс показаний термопар, изготовленных из разных катушек, составляет 10%.

При градуировке холодный спай термопары помещают в сосуд Дьюара с тающим льдом, который получают замораживанием дистиллированной воды. Горячий спай помещают в сосуд Дьюара с водой (при положительных температурах) и керосином (при отрицательных). ТермоЭДС термопар определяют потенциометром КСП-4 (класс точности 0,25) через усилители Ф116/1 (класс точности 1,5) и И-37 (класс точности 0,2). Длину термограмм находят при помощи линейки с точностью до 0,5 мм, что тоже дает ошибку при определении термоЭДС. Относительная ошибка определения чувствительности термопары складывается из ошибок измерения ЭДС и температуры.

При перепадах до 4° температуру определяют палочными термометрами или термометрами Бекмана с точностью 0,01 К. При этом используется усилитель Ф116/1, и средняя относительная ошибка измерения чувствительности термопары вычисляется по

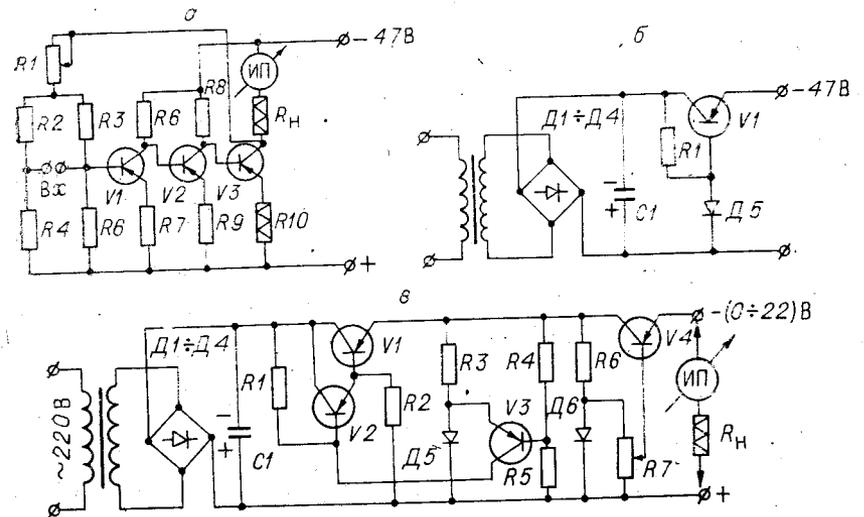


Рис. 2.3. Принципиальные схемы:

а) терморегулятора V1, V2 — МП266, V3 — П216, ИП — М4204 (0 ÷ 200 мА), R1 — 1,0 МОм, R2 — 56 кОм, *R3 — 56 кОм, R4, R5, R6 — 10 кОм, R7 — 56 кОм, R8 — 1,8 кОм, R9 — 270 Ом, R_Н — (30 ÷ 200) Ом; б) стабилизированного выпрямителя для терморегулятора D1 ÷ D4 — D226, D5 — D816D, V1 — П217, R1 — 1,2 кОм, C1 — 200 мкФ, 50 В; в) стабилизированного выпрямителя для рабочего нагревателя D1 ÷ D4 — D226, D5 — D814D, D6 — D816A, V1, V4 — П214, V2 — МП26, V3 — МП116, ИП — М2007, R1 — 2,7 кОм, R2 — 3,9 кОм, R3 — 360 Ом, *R4 — 1,5 кОм, R5 — 2,2 кОм, R6 — 50 Ом, R7 — 2,2 кОм, R_Н — (300 ÷ 400) Ом, C1 — 200 мкФ, 50 В.

формуле

$$\varepsilon_{\eta} = \sqrt{\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{\text{КСП-4}}^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{\text{Ф116/1}}^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left[\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right]^2} \cdot 100\%. \quad (2.15)$$

С учетом разброса показаний из-за неоднородности термопроводов относительная ошибка измерения чувствительности термопары, найденная по (2.15), составляет 2,0%.

При перепаде температур выше 4° применяются лабораторные термометры, имеющие точность 0,1 К. При этом для определения термоЭДС используется усилитель И-37, и средняя относительная ошибка измерения чувствительности термопары выводится по формуле

$$\varepsilon_{\eta} = \sqrt{\left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{\text{КСП-4}}^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)_{\text{И-37}}^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left[\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right]^2} \cdot 100\%. \quad (2.16)$$

В данном случае относительная ошибка измерения чувствительности термопары, вычисленная по (2.16), составила 1,5%.

Полученные при градуировке данные обработаны на ЭВМ «Наири» методом наименьших квадратов. Найденны следующие зависимости термоЭДС (в микровольтах) от температуры:

$$e = 35,48(T - 273,15) + 0,05(T - 273,15)^2 \text{ при } T > 273,15 \text{ К,} \quad (2.17)$$

$$e = 35,14(T - 273,15) + 0,01(T - 273,15)^2 \text{ при } T < 273,15 \text{ К.} \quad (2.18)$$

Эксперименты проводят таким образом. В измерительную ячейку помещают исследуемый образец. Затем его нагревают постоянным тепловым потоком, что достигается поддержанием постоянного значения тока (следят по амперметру) и нулевых перепадов на охранных систе-

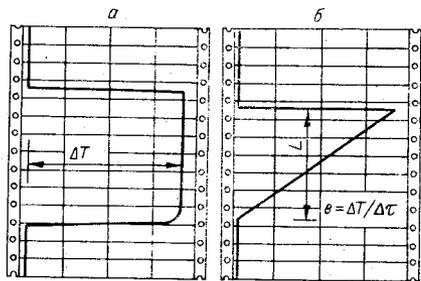


Рис. 2.4. Термограммы перепада температур между центром и поверхностью образца (а) и температуры на боковой поверхности образца (б).

мах (следят по микровольт-микроамперметру Ф116/1). Тепловой поток рассчитывается по формуле

$$q_c = I^2 R / (2\pi r_c l). \quad (2.19)$$

При нагреве образца на потенциометрах КСП-4 записывают перепад температур между центром и поверхностью образца и повышение температуры на боковой поверхности образца. В квазистационарном режиме перепад температур между центром и поверхностью образца и скорость нагрева должны быть постоянными (рис. 2.4).

В расчетные формулы необходимо ввести поправку на собственную теплоемкость измерительных ячеек, которую находят из тарировочных опытов. Последние проводят с пустыми измерительными ячейками (полная теплоемкость воздуха в ячейке намного меньше теплоемкости ячейки, и ею можно пренебречь). Теплоемкость ячейки определяют по формуле

$$C_{яч} = I^2 R / b. \quad (2.20)$$

С учетом (2.19) и (2.20) расчетные формулы для теплофизических коэффициентов примут вид

$$\lambda = I^2 R / (4\pi \Delta T l) - C_{яч} b / (4\pi \Delta T l), \quad (2.21)$$

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{I^2 R}{b} - C_{яч} \right), \quad (2.22)$$

$$a = \lambda / (c\rho). \quad (2.23)$$

2.4. ОШИБКИ МЕТОДА

1. Предполагается, что с начала разогрева образца прошло достаточно много времени и наступил квазистационарный режим. В [60] показано, что при $Fo \geq 0,2$, т. е. при $\tau \geq 1,5$ с, формулы

(2.6), (2.10), (2.13) дают ошибку 0,1% за счет неквазистационарности процесса. Если определять теплофизические величины при временах, больших 1,5 с, то ошибка будет уменьшаться.

2. Предполагается, что цилиндр бесконечно длинный и, следовательно, можно рассматривать одномерное уравнение теплопроводности. Если учесть, что цилиндр конечный, высоты l , то расчетные формулы при $l/(2r_c) = 3$ запишутся так [60]:

$$\lambda = 0,9984 q_c r_c / (2\Delta T), \quad (2.24)$$

$$a = 0,2496 b r_c^2 / (\Delta T). \quad (2.25)$$

Выражения (2.24), (2.25) дают значения коэффициентов, отличающиеся от значений, рассчитанных по формулам (2.6), (2.10), на 0,16%.

3. Предполагается, что тепловой поток на боковой поверхности образца и, значит, скорость нагрева постоянны. Питание нагревателя боковой поверхности цилиндра с образцом осуществляется стабилизированным источником постоянного тока — постоянство тока контролируется амперметром М2018, класс точности 0,2. О постоянстве скорости нагрева образца судят по линейному росту температуры на диаграммной ленте потенциометра КСП-4.

Оценим утечку тепла через боковую поверхность образца из-за конвективного и лучистого теплообмена через газовую прослойку метана при 273 К и 10 МПа: критерий Прандтля для метана равен $\sim 1,13$, критерий Грасгофа при этих же условиях и перепаде температур между образцом и экраном в 0,01 К составляет $\sim 6,75$. Так как $(Pr \cdot Gr) < 10^3$, то коэффициент конвекции равен единице [74], и для его расчета можно воспользоваться выражением

$$q_{конв} = q_{конд} = \lambda \frac{1}{r_c \ln(r_1/r_c)} (T_2 - T_1). \quad (2.26)$$

Для расчета $q_{луч}$ применим формулу [75]

$$q_{луч} = \left[\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{r_c}{r_1} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \right]^{-1} \cdot \sigma T_1^3 (T_2 - T_1), \quad (2.27)$$

где ε_1 и ε_2 — степени черноты боковых поверхностей внутреннего цилиндра с образцом и среднего (охранного) цилиндра.

Численные данные для расчетов критериев Прандтля и Грасгофа взяты из справочника [76]. Оценка утечки тепла из-за конвективного и лучистого теплообмена приводит к величине 0,1 Вт/м². При уменьшении давления потери тепла уменьшаются. Таким образом, потерями тепла через боковую поверхность можно пренебречь с ошибкой 0,1%.

4. Предполагается, что теплофизические коэффициенты исследуемых образцов постоянны, не зависят от температуры во время проведения опыта. В работе [77] при условии, что теплофизические коэффициенты линейно зависят от температуры: $i = i_0(1 +$

+ $K_i T$), где $i = \lambda, c, a, \rho, q_c, b$, для коэффициента a получено уравнение

$$a = \frac{br_c^2}{4\Delta T} \left\{ 1 + \Delta T \left[\frac{3}{4} (K_c + K_\rho + K_b) - \frac{K_\lambda}{2} \right] \right\}. \quad (2.28)$$

О. А. Краев [78] записал для a уравнение в виде

$$a = \frac{r_c^2}{4\Delta\tau} \left(1 - \frac{1}{4\Delta T} \frac{d\Delta T}{d\tau} + \frac{1}{4a} \frac{da}{d\tau} \Delta T \right). \quad (2.29)$$

Е. С. Платунов [78] для теплофизических коэффициентов ввел следующие уравнения:

$$a = \frac{br_c^2}{4\Delta T} \left[1 + \frac{\Delta T}{4} (K_b - 2K_a - K_\lambda) \right], \quad (2.30)$$

$$c = \frac{2q_c}{b\rho r_c} \left(1 + \frac{K_\lambda}{2} \Delta T \right), \quad (2.31)$$

$$\lambda = \frac{q_c r_c}{2\Delta T} \left[1 - \frac{\Delta T}{4} (K_a - K_\rho - 2K_\lambda) \right]. \quad (2.32)$$

Так как обычно, за исключением областей фазовых переходов, $|K_i| \leq 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а в наших экспериментах $\Delta T \leq 0,5 \text{ K}$, то формулы (2.28)–(2.32) дают значения коэффициентов, отличающиеся на 1% от рассчитанных по формулам (2.6), (2.10), (2.13). Во время проведения экспериментов температура образца повышается на 5 K от начальной. В таком интервале температур теплофизические коэффициенты можно считать постоянными, а полученные их значения относить к средней температуре интервала.

5. Предполагается, что термопары не искажают температурное поле образца, так как размещаются вдоль изотерм. Наибольшее искажение может вызвать стальная игла из нержавеющей стали, фиксирующая спай термопары в центре образца. В ряде контрольных опытов по определению теплофизических свойств льда стальная игла заменяется керамической. Однако никаких различий в определении характеристик льда в различных измерительных ячейках (с керамической и стальной иглами) не обнаруживается.

6. Предполагается, что термопары строго расположены в центре и на поверхности образца. Центральная термопара фиксируется в центре образца с помощью стальной иглы. Игла может отклоняться от оси. Пусть спай центральной термопары отклонится от оси и займет положение r_2 , тогда формулы (2.6), (2.10) примут вид

$$\lambda = \frac{q_c r_c}{2\Delta T} \left(1 - \frac{r_2}{r_c} \right), \quad (2.33)$$

$$a = \frac{br_c^2}{4\Delta T} \left(1 - \frac{r_2^2}{r_c^2} \right). \quad (2.34)$$

Отсюда следует, что даже при отклонении центральной термопары от оси образца на 1 мм результаты будут завышены лишь на 0,44 %.

7. Предполагается, что при изменении температуры расстояние между термопарами не изменится. Если учесть тепловое расширение образца, то расчетные формулы запишутся так:

$$\lambda = \frac{q_c r_c}{2\Delta T} [1 + \alpha (T - T_0)], \quad (2.35)$$

$$a = \frac{br_c^2}{4\Delta T} [1 + \alpha (T - T_0)]^2 \approx \frac{br_c^2}{4\Delta T} [1 + 2\alpha (T - T_0)], \quad (2.36)$$

$$c = \frac{2q_c}{b\rho r_c [1 + \alpha (T - T_0)]} \approx \frac{2q_c}{b\rho r_c} [1 - \alpha (T - T_0)]. \quad (2.37)$$

Для льда коэффициент линейного расширения $\alpha = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для гидрата хлора [79] $\alpha = 8,25 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, так что при нагреве образца во время опыта на 5 K поправкой на расширение можно пренебречь с ошибкой в 0,5 %.

Найдем ошибки метода. Неучет поправок (1–7) приводит к систематическим ошибкам 2,3 %.

Оценим относительную ошибку определения теплоемкости измерительных ячеек. Ток, протекающий по нагревателю образца, в тарировочных опытах равен $\sim 10 \text{ mA}$ и измеряется амперметром М2018, класс точности 0,2, т. е. на пределе шкалы 30 mA с ошибкой 0,06 mA. Сопротивление нагревателя измерительной ячейки составляет $\sim 500 \text{ Ohm}$ и измеряется мостом постоянного тока МО-62, класс точности 0,1. Скорость нагрева определяется по наклону термограммы на шкале электронного потенциометра КПС-4 (см. рис. 2.7):

$$b = \frac{\Delta T}{\Delta \tau} = \frac{e \cdot v}{\eta \cdot L}, \quad (2.38)$$

где e — термоЭДС термопары; η — чувствительность термопары; v — скорость протяжки ленты; L — вертикальный участок термограммы.

ТермоЭДС измеряется потенциометром КСП-4, класс точности 0,25; усилителем И-37, класс точности 0,2. Ошибка определения чувствительности термопары $\sim 2\%$. Время нагрева отсчитывается по вертикальному участку термограммы и по скорости протяжки диаграммной ленты. Вертикальный участок термограммы обычно составляет $\sim 250 \text{ mm}$ и измеряется линейкой с точностью до 1 мм. Ошибка определения скорости протяжки ленты потенциометра КСП-4 0,5%. Следовательно, относительная ошибка измерения скорости нагрева

$$\varepsilon_b = \sqrt{\left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \cdot 100\% \approx 1,1\%. \quad (2.39)$$

а теплоемкости измерительных ячеек

$$\varepsilon_c = \sqrt{\left(\frac{2\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \cdot 100\% \approx 1,5\%. \quad (2.40)$$

Статистическая обработка результатов определения теплоемкости измерительных ячеек показала, что при доверительной вероятности 0,95 случайная ошибка для различных измерительных ячеек составляет от 2 до 7%. Так как случайная ошибка сравнима с инструментальной, то для нахождения общей ошибки измерения воспользуемся уравнением [80]

$$\Delta C_{\text{яч}} = \sqrt{t_{\alpha}^2(n) \Delta S_c^2 + \left[\frac{t_{\alpha}(\infty)}{3}\right]^2 \delta^2}, \quad (2.41)$$

где t_{α} — коэффициент Стьюдента; ΔS_c — средняя квадратичная погрешность результатов серии измерений; δ — измерительная погрешность.

Взяв для случайной ошибки самый большой разброс ($\sim 7\%$), получим для доверительной вероятности 0,95 относительную ошибку измерения $\sim 7\%$. С учетом систематической погрешности полная относительная ошибка измерения теплоемкости ячеек равна 9%.

Найдем теперь инструментальные ошибки измерений теплофизических коэффициентов.

Относительную погрешность измерения коэффициентов удельной теплоемкости определим из уравнения

$$\varepsilon_c = \sqrt{\left(\frac{2\Delta I}{I - \frac{C_{\text{яч}} b}{IR}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R - \frac{C_{\text{яч}} b}{I^2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b - \frac{C_{\text{яч}} b^2}{I^2 R}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{\text{яч}}}{\frac{I^2 R}{b} - C_{\text{яч}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2} \cdot 100\%. \quad (2.42)$$

Ток, протекающий по нагревателю образца при исследовании тепловых свойств, составляет ~ 30 мА и измеряется амперметром М2018, класс точности 0,2, т. е. с ошибкой 0,06 мА. Сопротивление нагревателя измерительной ячейки ~ 500 Ом и измеряется мостом МО-62, класс точности 0,1, т. е. ошибка 0,5 Ом. Масса образца колеблется от 40 до 100 г. Для снега, льда, гидрата масса образца вычисляется по объему воды, получаемой после плавления образца, с помощью мензурки с делениями (ошибка 0,5 мл). Скорость нагрева образца в опытах в среднем $3 \cdot 10^{-3}$ К/с (ошибка 1,1%). Теплоемкость измерительных ячеек равна 20 Дж/К и находится с точностью 10%, т. е. ошибка составляет ~ 2 Дж/К. Таким образом, измерительная ошибка определения теплоемкости

образца, рассчитанная по формуле (2.22), равна $\sim 2,3\%$. С учетом систематических ошибок общую методическую ошибку измерения удельной теплоемкости можно оценить в 4,6%.

Относительная ошибка для коэффициента теплопроводности вычисляется из уравнения

$$\varepsilon_{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{2\Delta I}{I - \frac{C_{\text{яч}} b}{IR}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R}{R - \frac{C_{\text{яч}} b}{I^2}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{\text{яч}}}{\frac{I^2 R}{b} - C_{\text{яч}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\frac{I^2 R}{C_{\text{яч}}} - b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2} \cdot 100\%. \quad (2.43)$$

Длина образца $l = 100$ мм и измеряется линейкой с точностью до 1 мм. Перепад температур между центром и поверхностью образца ΔT находится из уравнения $\Delta T = e/\eta$.

В ошибку определения перепада температур входит также измерение длины термограммы линейкой с точностью 1%. Таким образом, относительная ошибка составляет 0,6%. Прочие величины и ошибки, входящие в формулу, те же, что и при определении относительной ошибки измерения удельной теплоемкости. Итак, измерительная ошибка коэффициента теплопроводности $\sim 1,6\%$. С учетом систематических ошибок методическую относительную ошибку для коэффициента теплопроводности можно оценить 4%.

Относительная ошибка коэффициента температуропроводности будет состоять из ошибок определения коэффициента теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности образца:

$$\varepsilon_{\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2} \cdot 100\% \approx 6,2\%. \quad (2.44)$$

ГЛАВА 3

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

3.1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Газовые гидраты природных газов — нестабильные соединения, которые при естественных температурах существуют при повышенных давлениях газа. С этим связана значительная трудность определения тепловых свойств газовых гидратов. Вырастить достаточно большие монокристаллы гидратов трудно. Так, авторы

[22] сумели получить кубические монокристаллы гидрата SO_2 с ребром 1,5 мм. Ю. Ф. Макогон [45] в статических условиях вырастил дендритные кристаллы гидратов (колонии кристаллов-вискеров). Большой же частью гидраты получают в динамических условиях при турбулентном перемешивании газа и воды. При этом формируется сложная дисперсная система с включениями пузырьков газа и воды, напоминающая снег или фирновый лед. Можно предположить, что свойства гидратов в естественных условиях (в газопроводах, скважинах и т. д.) также отличаются от свойств монокристаллов, как отличаются характеристики снега или фирнового льда от свойств ледяных кристаллов.

Газовые гидраты в лабораторных условиях получают в установках проточного и замкнутого типов. В установках проточного типа газ барботирует через слой воды, однако интенсивный барботаж ведет к образованию рыхлого кавернозного гидрата. В установках замкнутого типа гидраты получают в статических и динамических условиях. В динамических условиях (при перемешивании) скорость реакции на порядок выше, чем в статических, так как при этом значительно увеличивается поверхность реакции.

Целесообразно образовывать гидраты из ледяной пыли и газа, поскольку имеется большая поверхность реакции и создается большое перенасыщение. Этим занимались Р. Баррер и Д. Ружичка [33], Р. Баррер и А. Эйдж [36], Б. Фалабелла и М. Вэнпи [81], Ю. Ф. Макогон [45], В. С. Кошелев и С. Ш. Бык [82], Д. Ю. Ступин [83] и др.

Исследуемые образцы газовых гидратов метана [70], пропана [66], углекислого газа [67] получали из воды непосредственно в измерительных ячейках. Для ускорения процесса гидратообразования камеру периодически встряхивали, однако и это не обеспечивало хорошего перемешивания воды.

Для получения гидратов природного газа в данной работе использовали методику, предложенную Д. Ю. Ступиным [83]. Исследуемые образцы гидратов получали из природного газа Мстакского месторождения ЯАССР. Состав газа (в объемных процентах), определенный на хроматографе ХТ-63, приведен ниже:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	H_2	O_2
91,509	3,942	1,220	0,454	0,140	0,147	0,051	2,0	0,4

Средний молекулярный вес данного природного газа 17,63 г/моль, относительная плотность по воздуху 0,61.

Расчет кривой фазового равновесия гидрата природного газа проводили с помощью уравнения Баррера — Стюарта (1.14). Константы Ленгмюра компонентов природного газа рассчитывали по уравнению (1.26). В результате расчетов на ЭВМ «Наири-2» выведено уравнение, описывающее фазовое равновесие гидрат — газ:

$$\ln P = 50,635 - (10022,4/T). \quad (3.1)$$

Кривую фазового равновесия гидрата природного газа находили также экспериментально по замерам температуры и давления при разложении гидратов (рис. 3.1).

Исследуемые образцы гидрата природного газа получали следующим образом. Мелко наколотый лед, образованный из дистиллированной воды, засыпали в чашечку мельницы, заливали жидким азотом и перемалывали в ледяную пыль. Для установления размеров ледяных частиц эту пыль просеивали через предварительно охлажденные калиброванные сита. Размер ледяных частиц составлял $0,2 \div 0,4$ мм. Затем ледяную пыль засыпали в предварительно охлажденную реакторную камеру. Камера представляла собой стальной стакан объемом 500 см^3 , закрывающийся сверху стальной крышкой с вентилями для ввода газа и образцовым манометром типа МО-160, класс точности 0,4. Камеру, в которую подавали природный газ под давлением, помещали в холодильник при температуре ниже 273,15 К для того, чтобы давление и температура соответствовали области существования гидрата. Время перехода снега в гидрат определяли по кинетике их образования.

Полученный гидрат извлекали из реакторной камеры, снова перемалывали в мельнице в жидком азоте, а гидратную пыль засыпали в измерительную ячейку. При этом, сильнее или слабее утрамбовывая гидратный порошок, получали различные плотности исследуемых образцов. Размеры частиц гидратного порошка, найденные ситовым анализом, также составляли 0,2—0,4 мм. Засыпав гидратный порошок в измерительную ячейку, в камеру, где находилась эта ячейка, подавали природный газ под заданным давлением. Затем камеру с образцом помещали в холодильник HCL-250/70 при заданной температуре.

После проведения экспериментов по определению теплофизических свойств образца газового гидрата его расплавляли. По термограмме плавления контролировали чистоту образцов. Если при получении газовых гидратов не весь лед переходил в гидрат, то на термограмме обнаруживались два фазовых перехода: один — отвечающий диссоциации газовых гидратов, другой, при 273,15 К, — плавлению льда. При наличии кристаллов льда в образце газового гидрата на термограмме при 273,15 К появлялось плато тем большее, чем большее количество льда было в исследуемом образце. Такие образцы отбраковывались.

После разложения газового гидрата на газ и воду находили число молей воды и газа в нем. Зная число молей воды и газа в

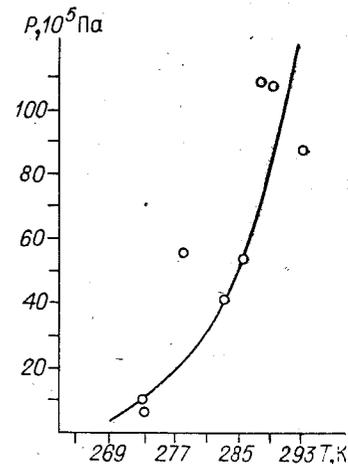


Рис. 3.1. Условия образования гидрата природного газа.

гидрате и мольный вес газа, вычисляли массу газового гидрата. По массе газового гидрата и объему измерительной ячейки, занимаемой образцом, определяли плотность исследуемых образцов.

3.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЬДА И СНЕГА

Газовые гидраты — льдоподобные соединения, и естественно было сравнить теплофизические свойства гидратов и льда.

Изучением теплофизических свойств льда занимались многие ученые, начиная с середины прошлого века. Эти исследования продолжаются и в настоящее время. Обзоры работ по определению теплопроводности и теплоемкости льда приведены в [84—88]. Для коэффициентов теплопроводности и удельной теплоемкости дистиллированного льда найден ряд температурных зависимостей¹. Б. П. Вейнберг [84], обобщив экспериментальные работы, выполненные до 1940 г., выявил следующую температурную зависимость:

$$\lambda = 2,22[1 - 1,5 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)]. \quad (3.2)$$

Уравнение М. Ван-Дусена [85] имеет вид

$$\lambda = 2,09[1 - 1,7 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)]. \quad (3.3)$$

Данные Ван-Дусена совпадают с данными Лииса [84].

Авторы [89] описали следующую температурную зависимость:

$$\lambda = 2,22[1 - 4,8 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)]. \quad (3.4)$$

Р. Пауэлл [89], анализируя экспериментальные работы, проведенные до 1958 г., считает результаты М. Якоба и С. Эрка наиболее достоверными, что подтверждается также в [90, 91].

Е. Ратклиф [92], уточняя предложенную М. Якобом и С. Эрком зависимость, выводит уравнение

$$\lambda = 2,25[1 - 2,7 \cdot 10^{-3}(T - 273,15) + 5 \cdot 10^{-5}(T - 273,15)^2]. \quad (3.5)$$

Д. Дилад и К. Тиммерхаус [93] получили аналогичные данные:

$$\lambda = 2,1725 - 3,403 \cdot 10^{-3}(T - 273,15) + 9,085 \cdot 10^{-5}(T - 273,15)^2. \quad (3.6)$$

В одной из последних работ по исследованию теплопроводности льда [94] найдена следующая зависимость коэффициента теплопроводности дистиллированного льда от температуры:

$$\lambda = (5770/T) - 19,2. \quad (3.7)$$

Следует заметить, что данные М. Ван-Дусена (3.3), Д. П. Лебедева и других (3.7) значительно отличаются от результатов остальных авторов.

¹ Приведенные эмпирические зависимости (3.2)—(3.20) записаны в системе СИ.

Для удельной теплоемкости общепринятой считается зависимость, описанная Х. Диккинсоном и Н. Осборном [84, 89]:

$$c_p = 2117[1 + 3,684 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)], \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}. \quad (3.8)$$

Экспериментальных исследований коэффициента температуропроводности дистиллированного льда немного. Для диапазона

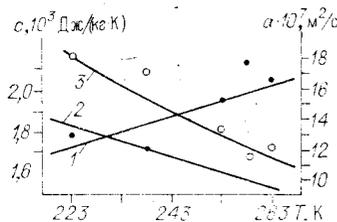


Рис. 3.2. Зависимость удельной теплоемкости (1) и коэффициента температуропроводности (2, 3) дистиллированного льда от температуры.

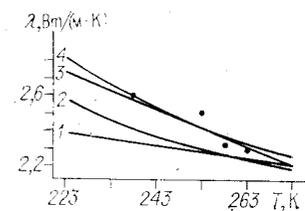


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента теплопроводности дистиллированного льда от температуры.

1 — результаты Б. П. Вейнберга [84], 2 — Д. Дилада и К. Тиммерхауса [93], 3 — М. Якоба и С. Эрка [89], 4 — Е. Ратклифа [92]; ● — экспериментальные точки данной работы.

температур (262 ÷ 247 К) Д. Л. Лайхтман привел значение $a = 1,02 \cdot 10^{-6}$, м²/с. Н. Н. Зубов [96] расчетным путем вычислил зависимость коэффициентов теплопроводности и температуропроводности льда от плотности. Эти данные представлены ниже:

ρ, кг/м ³	920	900	880	860	840
λ, Вт/(м·К)	2,26	2,22	2,27	2,09	2,05
a · 10 ⁶ , м ² /с	1,17	1,18	1,18	1,17	1,17

Д. Джеймс [97] дает следующую температурную зависимость:

$$a = [8,43 - 0,101(T - 273,15)] \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3.9)$$

Используя для сравнения данные Д. Джеймса, Х. Диккинсона и Н. Осборна, а также О. Б. Цветкова [98], построим температурные зависимости коэффициента теплоемкости и температуропроводности дистиллированного льда (рис. 3.2). Так, кривая 1 воспроизводит результаты по теплоемкости, полученные Диккинсоном и Осборном (черные кружки — экспериментальные точки по нашим данным); кривая 2 — значения коэффициентов температуропроводности по результатам Джеймса; кривая 3 — то же, по результатам О. Б. Цветкова (светлые кружки — экспериментальные точки по нашим данным). Анализ зависимостей показывает, что экспериментальные значения коэффициентов удельной теплоемкости льда, полученные в нашей работе, совпадают с данными Х. Диккинсона и Н. Осборна, а температуропроводности — с данными О. Б. Цветкова с погрешностью, не превышающей ±15%.

На рис. 3.3 показана температурная зависимость коэффициента теплопроводности дистиллированного льда по данным

Т а б л и ц а 3.4. Зависимость теплофизических свойств снега и льда от давления

ρ, кг/м³	400			500		
	0	62	66	0	66	66
P, 10 ⁵ Па	0,41 ± 0,001	0,41 ± 0,03	0,58 ± 0,12	0,55 ± 0,03	0,58 ± 0,12	0,58 ± 0,12
λ, Вт/(м·К)	1,92 ± 0,10	1,97 ± 0,18	2,06 ± 0,14	2,01 ± 0,12	2,06 ± 0,14	2,06 ± 0,14
c, кДж/(кг·К)	1,92 ± 0,10	1,97 ± 0,18	2,06 ± 0,14	2,01 ± 0,12	2,06 ± 0,14	2,06 ± 0,14

ρ, кг/м³	600			920 (лед)		
	0	53	85	0	67	93
P, 10 ⁵ Па	0,62 ± 0,01	0,64 ± 0,04	0,63 ± 0,03	2,29 ± 0,03	2,16 ± 0,07	2,27 ± 0,07
λ, Вт/(м·К)	1,93 ± 0,12	2,08 ± 0,18	2,23 ± 0,21	2,10 ± 0,11	2,07 ± 0,10	2,18 ± 0,07
c, кДж/(кг·К)	1,93 ± 0,12	2,08 ± 0,18	2,23 ± 0,21	2,10 ± 0,11	2,07 ± 0,10	2,18 ± 0,07

Б. П. Вейнберга, Якоба и Эрка, Е. Ратклифа. Здесь же нанесены экспериментальные точки, полученные в настоящей работе, которые совпадают с данными Е. Ратклифа с погрешностью, не превышающей ±2%.

Известна лишь одна работа по исследованию влияния давления на теплопроводность льда [99]. По сведениям этих авторов, теплопроводность льда уменьшается на 33% при увеличении давления до 10 МПа.

В рассматриваемой работе исследовалось влияние давления газа на теплофизические свойства льда. В камеру со льдом подавали азот под давлением при температуре 263 К. Давление азота в соответствии с (1.24) было ниже необходимого для образования гидрата азота при 263 К, так что газ создавал механическое давление на лед, не растворяясь в нем [100] и не образуя гидратов азота. Полученные данные приведены в табл. 3.1, откуда следует, что в пределах ошибки измерения давление на лед до 9,3 МПа не влияет на его теплофизические свойства. Утверждение Л. Я. Власова и П. Н. Успенского [99] об уменьшении коэффициента теплопроводности льда при нагрузке до 10 МПа экспериментами данной работы не подтверждается.

Свойства снега имеют ряд особенностей по сравнению со свойствами льда. Снег — это дисперсное тело, состоящее из кристаллов льда, незамерзшей воды (при температурах, близких к температуре плавления льда) и газовой фазы. Теплопередача в такой дисперсной системе определяется кондуктивной теплопроводностью и конвективным теплопереносом. Кондуктивная составляющая зависит от площади контактов зерен и степени их смерзания. Конвективной составляющей при низких температурах (меньших 248 К) можно пренебречь [101].

Обзор работ по тепловым свойствам снега дан в [84, 86, 102]. На тепловые свойства снега в первую очередь влияет его плотность. По уменьшению амплитуды колебаний температуры в толще снега Абельс [103] нашел зависимость коэффициентов теплопроводности и температуропроводности снега от плотности:

$$\lambda = 2,85 \cdot 10^{-6} \rho^2, \quad (3.10)$$

$$a = 1,33 \cdot 10^{-9} \rho, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3.11)$$

М. Янсон [103] на основе экспериментальных исследований предложил зависимость:

$$\lambda = 0,021 + 7,95 \cdot 10^{-4} \rho + 2,51 \cdot 10^{-12} \rho^4. \quad (3.12)$$

А. С. Кондратьева [103] указала, что формулы (3.10)–(3.12) справедливы для плотности снега, не превышающей 400 кг/м³, а для диапазона (400–700) кг/м³ получена другая зависимость:

$$\lambda = 3,56 \cdot 10^{-6} \rho^2, \quad (3.13)$$

$$a = 1,65 \cdot 10^{-9} \rho, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3.14)$$

На основании более поздних экспериментальных исследований найдены следующие зависимости:

Г. К. Сулаквелидзе [104] в диапазоне плотности до 350 кг/м³

$$\lambda = 5,11 \cdot 10^{-4} \rho, \quad (3.15)$$

Б. В. Проскуряковым [95]

$$\lambda = 0,021 + 1,01 \cdot 10^{-3} \rho, \quad (3.16)$$

З. Иосидой [105]

$$\lg \lambda = -1,378 + 2,1 \cdot 10^{-3} \rho, \quad (3.17)$$

Т. В. Дьячковой и Н. В. Серовой [105]

$$\lg \lambda = -1,418 + 2,25 \cdot 10^{-3} \rho, \quad (3.18)$$

А. В. Павловым [101] для чистой кондуктивной теплопроводности снега в диапазоне плотности $120 \leq \rho \leq 350$ кг/м³

$$\lambda = 0,035 + 3,52 \cdot 10^{-4} \rho + 2,06 \cdot 10^{-7} \rho^2 + 2,617 \cdot 10^{-9} \rho^3. \quad (3.19)$$

Экспериментальные значения тепловых коэффициентов снега получены в основном для небольших плотностей. Теплофизические свойства снега, по данным различных авторов, имеют боль-

шой разброс, что можно объяснить различием в исследуемых образцах (текстурные различия, разная степень смерзаемости, наличие влажности и т. д.). По мере уплотнения снега теплопроводность его резко возрастает и достигает теплопроводности льда при соответствующем увеличении плотности.

Структура снега меняется со временем — происходит укрепление частиц. Это приводит, как считает М. А. Долов [106], к изменению тепловых свойств снега: с уменьшением диаметра зерен уменьшается коэффициент температуропроводности. Т. В. Дьячкова и Н. В. Серова [105] полагают, что структура снега не оказывает существенного влияния на его теплопроводность. Этому же мнения придерживается А. В. Павлов [101], объясняя слабую зависимость теплопроводности от структуры тем, что с ростом зерен уменьшается число поверхностных контактов между кристаллами, но возрастает удельная поверхность каждого из них, так что общая удельная поверхность изменяется мало. Он же доказывает, что на теплофизические свойства в первую очередь влияет не структура и не плотность снега, а его температура. Им предложена следующая зависимость:

$$\frac{\lambda(T)}{\lambda_{\text{конд}}} = 1,00 + 1,8 \exp [0,15 (T - 273,15)], \quad (3.20)$$

где $\lambda_{\text{конд}}$ — кондуктивная теплопроводность снега, определяемая выражением (3.19).

В данной работе исследуемые образцы снега получали таким образом. Мелко колотый лед, образованный путем замораживания дистиллированной воды, помещали в чашечку мельницы, заливали жидким азотом и перемалывали в ледяную пыль при температуре жидкого азота. Ледяную пыль засыпали в предварительно охлажденную до 223 К измерительную ячейку. Плотность исследуемых образцов снега определяли по массе воды, полученной при плавлении снега, и объему измерительной ячейки. Она составляла (400 ÷ 600) кг/м³.

Полученные в рассматриваемой работе экспериментальные значения коэффициента теплопроводности снега (рис. 3.4) совпадают с данными Проскурякова, рассчитанными по формуле (3.16).

Нами исследовалось также изменение коэффициента теплопроводности снега со временем (рис. 3.5). Лед, молотый в мельнице при температуре жидкого азота, засыпали в измерительную ячейку, которую помещали в холодильник при температуре 253 К, и в течение трех недель измеряли тепловые свойства образца. В этих экспериментах коэффициент теплопроводности возрастал примерно на 20%, что можно объяснить уплотнением частиц снега со временем.

Все исследователи отмечают влияние газа в порах на теплофизические свойства снега, но зависимостей теплофизических характеристик снега от давления газа-наполнителя не приводят. В данной работе изучалось влияние давления газа на тепловые свойства снега. В камеру со снегом, находящуюся при темпера-

туре 263 К, подавали азот под давлением до 8,5 МПа. Проведено сравнение тепловых свойств образцов снега, находящихся под нормальным и повышенным давлением (см. табл. 3.1). Установлено, что давление газа в порах до 8,5 МПа не влияет на теплопроводность снега. Это свидетельствует о том, что при нагреве измерительной ячейки с находящимся в ней и вокруг нее газом

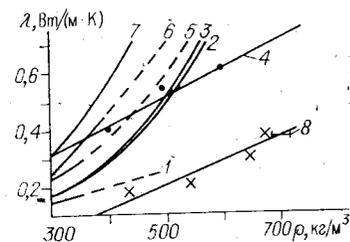


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента температуропроводности от плотности.

Для снега: 1 — по данным Г. К. Сулаквелидзе [104], 2 — З. Иосиды [105], 3 — Т. В. Дьячковой и Н. В. Серовой [105], 4 — Б. В. Проскурякова [95], 5 — А. В. Павлова [101], 6 — Абельса [103], 7 — А. С. Кондратьевой [103]; для гидрата: 8 — по данным Р. Столла и Ж. Брайана [11]. ● — экспериментальные точки данной работы для снега; × — для гидрата.

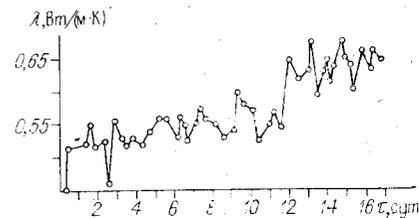


Рис. 3.5. Изменение коэффициента температуропроводности образцов снега со временем.

существенной конвекции не будет и, следовательно, влиянием последней на тепловые измерения можно пренебречь.

На основании проведенных экспериментов можно предположить также, что наличие газа-гидратообразователя в порах дисперсного образца газового гидрата не будет заметно искажать результаты определения их тепловых свойств.

Совпадение полученных нами значений теплофизических коэффициентов льда и снега с данными других авторов подтверждает пригодность методики для исследования тепловых свойств льда и льдоподобных соединений.

3.3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

В литературе не имеется сведений об экспериментальном определении теплоемкости газовых гидратов. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование теплоемкости гидратов метана [70], пропана [66], углекислого [67] и природного [107] газов.

При расчете удельной теплоемкости газовых гидратов в уравнении (2.22) необходимо вводить поправку на десорбцию газа. Равновесное состояние газового гидрата характеризуется давлением P и температурой T . Этим значениям P и T отвечают равновесные значения степеней заполнения гидрата молекулами газа θ , которые описываются изотермой Ленгмюра (1.11). При проведении теплофизических экспериментов исследуемый образец нагревается постоянным тепловым потоком, так что температура образца в каждой точке измеряется во времени по линейному за-

кону. Увеличение температуры системы приводит к изменению степени заполнения полостей в соответствии с изотермой Ленгмюра (1.11). Выделение газа при нагреве образца сопровождается непрерывным поглощением тепла (теплотой десорбции) внутри образца, и можно считать, что внутри образца находятся непрерывно действующие стоки тепла. Найдем удельную мощность этих стоков, которая определяется количеством тепла, поглощенного единицей объема гидрата в единицу времени при десорбции газа в случае нагрева образца постоянным тепловым потоком:

$$\omega = \Delta h \frac{M}{M+18n} \rho \frac{d\theta}{dT} = \Delta h \frac{M}{M+18n} \rho \frac{d\theta}{dT} b. \quad (3.21)$$

Зависимость степени заполнения θ от температуры выражается изотермой Ленгмюра (1.11), но для того чтобы конкретизировать вид данной функции, необходимо знать зависимость константы Ленгмюра от температуры. Указанную зависимость задают эмпирическими выражениями (1.30), (1.34). Выберем зависимость в виде (1.30). Тогда, пренебрегая изменением давления в системе при нагреве образца во время эксперимента, получим

$$d\theta/dT = -B\theta(1-\theta). \quad (3.22)$$

Решая дифференциальное уравнение (3.22), находим эту зависимость:

$$\theta = \left[1 + \frac{1-\theta_0}{\theta_0} \exp B(T-T_0) \right]^{-1}, \quad (3.23)$$

где θ_0 — степень заполнения полостей гидрата при T_0 , рассчитанная по уравнению (1.11). В экспериментах по определению теплоемкости газовых гидратов степень заполнения $\theta_0 \sim 0,9$, нагрев образца $(T-T_0) \sim 5$ К, коэффициент B (см. табл. 1.4) $\sim 10^{-2}$. Тогда выражение (3.23) можно разложить в ряд:

$$\theta \approx 1 - \frac{1-\theta_0}{\theta_0} [1 + B(T-T_0)]. \quad (3.24)$$

Продифференцируем (3.24):

$$\frac{d\theta}{dT} = -B \frac{1-\theta_0}{\theta_0}. \quad (3.25)$$

Подставляя (3.25) в (3.21), окончательно получим:

$$\omega = -\Delta h \frac{M}{M+18n} \rho B \frac{1-\theta_0}{\theta_0} b. \quad (3.26)$$

Так как все величины, входящие в выражение (3.26), постоянны, то при нагреве гидрата, следовательно, действуют постоянные стоки тепла. В этом случае, как показано в [73], решение уравнения теплопроводности имеет вид

$$v\left(\frac{r}{r_c}, Fo\right) = Po_c Fo + f\left(\frac{r}{r_c}, Fo\right), \quad (3.27)$$

откуда

$$c = \frac{2q_c}{\rho b r_c} + \frac{\omega}{b\rho}. \quad (3.28)$$

Сравнивая (3.28) с (2.22), находим выражение для определения удельной теплоемкости газовых гидратов:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{I^2 R}{b} - C_{\text{яч}} \right) - \Delta h \frac{M}{M+18n} B \frac{1-\theta_0}{\theta_0}. \quad (3.29)$$

Для дисперсных образцов при высоких давлениях следует учитывать теплоемкость газа в порах образца. Вводя такую поправку, запишем окончательное выражение для определения удельной теплоемкости газовых гидратов:

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{I^2 R}{b} - C_{\text{яч}} - C_{\text{газ}} \right) - \Delta h \frac{M}{M+18n} B \frac{1-\theta_0}{\theta_0}. \quad (3.30)$$

Отметим, что практическую ценность имеют значения удельной теплоемкости, рассчитанные как по уравнению (3.30), так и по уравнению (2.22). Действительно, применяя балансовые уравнения

$$\delta Q = c_{\text{эф}} m \delta T, \quad (3.31)$$

необходимо пользоваться эффективными значениями удельной теплоемкости газовых гидратов из уравнения (2.22), так как невозможно нагреть образец так, чтобы не происходило десорбции газа. При решении уравнения теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \nabla T) - \frac{\omega}{\rho} \quad (3.32)$$

следует использовать значения удельной теплоемкости, рассчитанные по выражению (3.30), так как стоки тепла, учитывающие десорбцию газа, приведены в правой части уравнения.

Методом диатермической оболочки, описанном в работе [65], определена эффективная объемная теплоемкость гидрата пропана [66] и углекислого газа [67]. Метод диатермической оболочки является относительным, причем в [65] в качестве эталона выбирался дистиллированный лед. Если принять значение удельной теплоемкости для льда в соответствии с (3.8), то эффективная объемная теплоемкость гидрата пропана при температуре 263 К и давлении $4 \cdot 10^5$ Па будет равна $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$ кДж/(м³·К). Эффективная объемная теплоемкость гидрата углекислого газа плотности 500 кг/м³ в зависимости от температуры представлена на рис. 3.6.

Методом адиабатической оболочки найдена эффективная удельная теплоемкость гидрата метана [70]. При температуре 263 К и давлении $7 \cdot 10^6$ Па она составила $(2,5 \pm 0,3)$ кДж/(кг·К). Этим методом, подробно описанным в гл. 2, экспериментально определена удельная теплоемкость гидратов природного газа в диапазоне температур 213–275 К и давлений 0,7–10,2 МПа. Данные, полученные по уравнениям (2.22) и (3.29), приведены в табл. 3.2.

На рис. 3.7 показана температурная зависимость удельной теплоемкости гидрата природного газа для давления 8 МПа. Здесь же для сравнения дана температурная зависимость удельной теплоемкости льда. Как и у льда, теплоемкость газовых гидратов с ростом температуры увеличивается. С повышением давле-

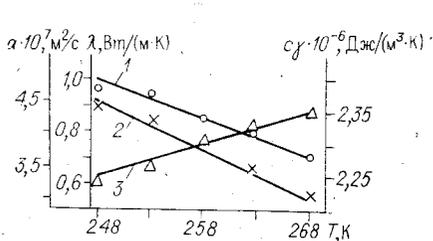


Рис. 3.6. Зависимость коэффициентов теплопроводности (1), температуропроводности (2) и объемной теплоемкости (3) гидрата углекислого газа плотности 500 кг/м³ от температуры.

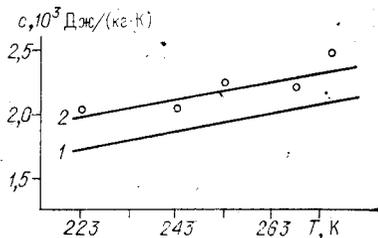


Рис. 3.7. Зависимость удельной теплоемкости льда (1) и гидрата природного газа при давлении 8 МПа (2) от температуры. ○ — экспериментальные точки данной работы.

ния наблюдается небольшое увеличение удельной теплоемкости гидрата природного газа.

Как уже указывалось выше, в литературе нет данных об экспериментальном определении удельной теплоемкости газовых гидратов, и для ее нахождения пользовались расчетными методами. Так, например, С. Ш. Бык и др. [108] находили мольную теплоемкость газового гидрата, считая теплоемкость решетки гидрата равной теплоемкости льда, а теплоемкость включенного газа — равной теплоемкости свободного газа при равновесных (для данного гидрата) значениях температуры и давления:

$$C_{P, \text{гидр}} = \frac{1}{n+1} C_{P, M} + n C_{P, \text{лед}} \quad (3.33)$$

Е. Уолли [109] также считал, что теплоемкость пустой решетки гидрата совпадает с теплоемкостью льда, а у включенной молекулы возбуждены все колебательные и вращательные степени свободы, и в классическом приближении ее теплоемкость равна 4,5 R. Аналогичное суждение высказывали А. Г. Малышев и др. [110]. Для температур выше 273,15 К они использовали экстраполированные значения теплоемкости льда.

Авторы [110] предложили температурную зависимость теплоемкости гидрата в виде

$$C(T) = C(T_p) + 0,333(T - T_p), \quad (3.34)$$

а зависимость от относительной плотности газа в виде

$$C(\rho_{\text{г.отн}}) = 38,05 + \frac{16,64}{10,9\rho_{\text{г.отн}} + 0,733} \quad (3.35)$$

Таблица 3.2. Теплоемкость гидратов природного газа

T, К	P, МПа	c _{эф} , кДж/(кг·К)	c, кДж/(кг·К)	T, К	P, МПа	c _{эф} , кДж/(кг·К)	c, кДж/(кг·К)
213	0,72	2,14	1,85	253	4,5	2,22	1,93
223	3,2	2,25	1,96	253	5,7	2,27	1,98
223	5,1	2,30	2,01	253	7,8	2,35	2,07
223	5,9	2,35	2,06	253	9,3	2,74	2,45
243	2,1	2,26	1,97	253	10,1	2,80	2,51
243	4,0	2,34	2,05	268	4,3	2,40	2,11
243	5,4	2,33	2,04	268	6,5	2,56	2,27
243	6,2	2,41	2,12	268	8,6	2,42	2,13
243	6,4	2,41	2,12	268	10,2	2,65	2,36
243	8,6	2,45	2,16	275	3,7	2,39	2,10
253	2,4	2,23	1,94	275	9,3	2,88	2,59
253	3,6	2,21	1,92				

где T_p — температура образования гидрата. В (3.34) и (3.35) теплоемкость выражается в килоджоулях на моль (льда).

Расчитанные по уравнениям (3.33) — (3.35) значения теплоемкости газовых гидратов лежат ниже экспериментально найденных. Рассмотрим причины этого расхождения.

Учитывая, что молекулы газа в гидратном кристалле связаны с молекулами воды, образующими решетку гидрата, относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, а молекулы воды в решетке — водородными, теплоемкость газового гидрата можно разбить на две составляющие — теплоемкость пустой решетки гидратного кристалла и теплоемкость газа, заполняющего полости решетки.

Из (1.26) получим выражение для колебательной составляющей теплоемкости газа в полости:

$$C_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right) = \frac{3}{2} R + \frac{\alpha^2 \beta^2}{g} [\beta^4 g g_{ee} + 4 g g_{mm} - \beta^4 g_e^2 g_m^2 - 4 \beta^2 g g_{em} + 4 \beta^2 g_e g_m], \quad (3.36)$$

где

$$g_e = \int_0^{0,25} \sqrt{x} l(x) \exp \{ \alpha [2\beta^2 m(x) - \beta^4 l(x)] \} dx,$$

$$g_m = \int_0^{0,25} \sqrt{x} m(x) \exp \{ \alpha [2\beta^2 m(x) - \beta^4 l(x)] \} dx,$$

$$g_{ee} = \int_0^{0,25} \sqrt{x} l^2(x) \exp \{ \alpha [2\beta^2 m(x) - \beta^4 l(x)] \} dx,$$

$$g_{mm} = \int_0^{0,25} \sqrt{x} m^2(x) \exp \{ \alpha [2\beta^2 m(x) - \beta^4 l(x)] \} dx,$$

$$g_{em} = \int_0^{0,25} \sqrt{x} l(x) m(x) \exp \{ \alpha [2\beta^2 m(x) - \beta^4 l(x)] \} dx.$$

Остальные обозначения такие же, как и в (1.21), (1.23), (1.25).

Расчеты на ЭВМ по уравнению (3.36) для включенных молекул метана и пропана в предположении, что взаимодействие включенной молекулы с молекулами воды, образующими решетку гидрата, описывается потенциалом вида (1.18) или (1.19), показали, что колебательная составляющая близка к своему классическому пределу $\sim 3R$.

Необходимые для расчетов параметры потенциала взаимодействия (1.18) взяты из [31] и [111], потенциала (1.19) — из [48] и [112].

Как показали структурные исследования и изучение диэлектрических свойств газовых гидратов [113], газовые молекулы вращаются в полостях гидрата. Поэтому в приближении идеального газа мольную теплоемкость включенного газа можно записать (пренебрегая внутренними степенями свободы) в виде $C_{\text{вкл}} = C_{\text{хол}} + C_{\text{вращ}} = 4,5 R$. Решетка газового гидрата представляет собой видоизмененный лед. Вследствие того, что координационное число молекул равно 4, тридимитовая решетка льда имеет относительно рыхлую структуру с пустотами, окруженными 8 молекулами воды. У газовых гидратов решетка со значительно большими пустотами, окруженными 20, 24 и 28 молекулами воды. Мольный объем воды во льду $19,6 \text{ см}^3$, в гидрате I структуры — $22,6 \text{ см}^3$, в гидрате II — $22,9 \text{ см}^3$. Пентагональный угол в гидратах (108°) близок к тетраэдральному во льду ($109,5^\circ$) [114]. Спектры молекул воды в гидрате похожи на спектр льда [115]. У льда длины водородных связей близки к $0,275 \text{ нм}$ при 100 К , у гидратов при 100 К 52% водородных связей имеют длину $0,275 \text{ нм}$, 26% — $0,279$, остальные — $0,274$ или $0,282 \text{ нм}$ [115]. Для льда коэффициент линейного расширения $\alpha = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [88]. На основании экспериментов Д. Вилмза и А. Хауга [79] коэффициент линейного расширения гидратов хлора $\alpha = 8,25 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Из данных Д. Мак-Интайра и Д. Петерсена [116] следует, что коэффициент линейного расширения гидратов окиси этилена лежит в пределах $(7,2-16,2) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ в зависимости от степени заполнения. Модуль объемного сжатия льда $K = 8,72 \cdot 10^9 \text{ Па}$ [88], газовых гидратов — $K = 2,5 \cdot 10^9 \text{ Па}$ [4].

Итак, несмотря на структурное сходство решеток льда и газового гидрата, существует различие в их механических свойствах, следовательно, и тепловые свойства должны различаться.

Найдем теплоемкость решетки газового гидрата в дебаевском приближении. Теория Дебая дает удовлетворительное согласие с экспериментом для атомных кристаллов, но ее применяют и для рассмотрения молекулярных. Так как в молекулярном кристалле молекулы имеют по шесть степеней свободы, то теплоемкость решетки в дебаевском приближении запишется так [117]:

$$C_V = 6R \left[D\left(\frac{T_D}{T}\right) - \frac{T_D}{T} D'\left(\frac{T_D}{T}\right) \right], \quad (3.37)$$

где D — функция Дебая, табулированная в [118].

Таким образом, единственным параметром, характеризующим теплоемкость вещества, является характеристическая температура Дебая T_D . При температуре $T \gg T_D$ выражение (3.37) переходит в $C_V = 6R$. У льда теплоемкость $4,5R$, т. е. для молекул воды, образующих решетку льда, при комнатных температурах не все степени свободы возбуждены. Сравним характеристические температуры льда и решетки газового гидрата.

Для расчетов характеристической температуры Дебая воспользуемся формулой [119]

$$T_D = \frac{\hbar}{k} u \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (3.38)$$

где N — число атомов в элементарной ячейке; V — объем элементарной ячейки.

Для газовых гидратов, образующих кубическую ячейку, объем элементарной ячейки $V = A^3$. Тогда для газовых гидратов (3.38) примет вид

$$T_D = \frac{\hbar}{k} \frac{u}{A} \left(\frac{9}{4\pi} n_0 \right)^{1/3}. \quad (3.39)$$

Формулу (3.38) можно также переписать следующим образом [118]:

$$T_D = \frac{\hbar}{k} u \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N_A i}{V_\mu} \right)^{1/3}. \quad (3.40)$$

Средняя скорость звука в кристалле определяется соотношением [119]

$$\frac{1}{u^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3} \right), \quad (3.41)$$

где u_t — скорость распространения поперечных колебаний; u_l — скорость распространения продольных колебаний.

У гексагонального льда число атомов в элементарной ячейке $\Lambda = 3 \times 4 = 12$, объем элементарной ячейки $V = 0,128 \text{ нм}^3$, мольный объем $V_\mu = 19,6 \text{ см}^3$ [88]. Скорость распространения поперечных колебаний во льду $u_t = 1980 \text{ м/с}$, продольных $u_l = 3980 \text{ м/с}$ [88]. Тогда средняя скорость звука во льду, рассчитанная по (3.45), $u = 2220 \text{ м/с}$. Подставляя все приведенные характеристики льда в формулу (3.40), получим для льда $T_D = 300 \text{ К}$.

У газовых гидратов I структуры число атомов решетки в элементарной ячейке $N = 3 \times 48 = 144$, объем элементарной ячейки $V = 1,728 \text{ нм}^3$, мольный объем $V_\mu = 22,6 \text{ см}^3$. У газовых гидратов II структуры число атомов решетки в элементарной ячейке $N = 3 \times 136 = 408$, объем элементарной ячейки $V = 5,268 \text{ нм}^3$, мольный объем $V_\mu = 22,9 \text{ см}^3$.

Скорость звука в газовых гидратах экспериментально определяли Р. Столл и Ж. Брайан [11]. К сожалению, авторы не указа-

ли, какую скорость (продольных или поперечных колебаний) они измеряли. По данным [11], скорость звука в образце гидрата пропана изменялась от 1600 до 2240 м/с. Авторы [11] объясняют это возрастание усилением связи между гидратными зернами.

Скорость звука можно оценить по известным соотношениям [88]:

$$u_l^2 = \frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad (3.42)$$

$$u_t^2 = \frac{G}{\rho} = \frac{E}{2\rho(1+\nu)}, \quad (3.43)$$

где E — модуль Юнга; G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Модуль Юнга и коэффициент Пуассона связаны следующим образом с модулем объемной упругости [88]:

$$K = \frac{1}{3} E/(1-2\nu). \quad (3.44)$$

Подставляя (3.44) в (3.42) и (3.43), получим выражения для продольной и поперечной скоростей звука:

$$u_l^2 = \frac{3K}{\rho} \frac{1-\nu}{1+\nu}, \quad (3.45)$$

$$u_t^2 = \frac{3K}{\rho} \frac{1-2\nu}{1+\nu}. \quad (3.46)$$

Для льда коэффициент Пуассона $\nu = 0,30$ [88]. Такое же значение величины коэффициента Пуассона у большинства исследованных веществ [120]. Можно предположить, что для газовых гидратов коэффициент Пуассона будет иметь то же значение. Тогда из (3.45) и (3.46) следует

$$\frac{u_{l, \text{гидр}}}{u_{l, \text{лед}}} = \frac{u_{t, \text{гидр}}}{u_{t, \text{лед}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}} \cdot \rho_{\text{лед}}}{K_{\text{лед}} \cdot \rho_{\text{гидр}}}}. \quad (3.47)$$

Подставляя параметры газовых гидратов и льда в (3.47), находим:

$$u_{l, \text{гидр}} \approx 2200 \text{ м/с}, \quad u_{t, \text{гидр}} \approx 1100 \text{ м/с}.$$

Е. Уолли [109] проводил теоретические оценки продольной скорости звука газовых гидратов, но так как он считал, что все упругие константы газовых гидратов и льда совпадают, то получил совпадение и их скоростей звука.

Сравнивая оценки скорости звука с экспериментальными данными Р. Столла и Ж. Брайана [11], можно предположить, что в их экспериментах измерялась продольная скорость звука.

Средняя скорость звука в газовых гидратах, рассчитанная по (3.41), $u = 1230$ м/с. Подставляя параметры газовых гидратов в (3.38) и (3.40), запишем для них характеристическую температуру Дебая: $T_D = 160$ К. Используя полученные значения характеристических температур для подстановки в (3.37), найдем теплоем-

кости льда и решетки газовых гидратов при 273 К: $c_{V, \text{лед}} = 2,6$ кДж/(кг·К); $c_{V, \text{гидр}} = 2,7$ кДж/(кг·К).

Сравнивая значения теплоемкости, рассчитанные по (3.37), с данными эксперимента, видим, что расчетные значения лежат значительно выше экспериментальных. Расхождение теоретических оценок с экспериментальными значениями теплоемкости объясняется тем, что в теории Дебая принимается спектр параболического характера вопреки сложному характеру спектров льда и гидрата. Предполагается также, что характеристическая температура постоянна, хотя для льда она возрастает от 200 К при 10 К до 700 К при 273 К [87]. Следовательно, можно говорить лишь о качественном согласии теории с экспериментом.

Из сравнения рассчитанных по (3.38) и (3.40) характеристических температур льда и газового гидрата вытекает следующий вывод: теплоемкость решетки газового гидрата должна быть выше теплоемкости льда.

Разность теплоемкостей пустой решетки газового гидрата и льда можно оценить, используя уравнение Баррера — Стюарта (1.16). Оценку разности энтальпий пустой решетки газового гидрата и льда при 273 К по аналогии с клатратами гидроксидона провел В. Чайльд [113]: $H^{\text{OI}} - H_{\text{лед}} = 754$ Дж/моль; $H^{\text{OII}} - H_{\text{лед}} = 838$ Дж/моль. Откуда разность теплоемкостей пустой решетки газовых гидратов и льда $\Delta c_P^I = \frac{d}{dT}(\Delta H^I) = 0,15$ кДж/(кг·К),

$\Delta c_P^{\text{II}} = \frac{d}{dT}(\Delta H^{\text{II}}) = 0,17$ кДж/(кг·К), а теплоемкость пустой решетки $c_P^{\text{OI}} = 2,27$ кДж/(кг·К), $c_P^{\text{OII}} = 2,29$ кДж/(кг·К). Позднее такую оценку по экспериментальным данным для гидратов ксенона, бромхлордифторметана и природных газов провели В. Пэрриш и Дж. Прауснитц [54] и получили $H^{\text{OI}} - H_{\text{лед}} = 1152,25$ Дж/моль, $H^{\text{OII}} - H_{\text{лед}} = 808,67$ Дж/моль. Откуда разность теплоемкостей пустой решетки газового гидрата и льда $\Delta c_P^{\text{OI}} = \frac{d}{dT} \times (\Delta H) \approx \frac{\Delta H}{T} = 0,23$ кДж/(кг·К), $\Delta c_P^{\text{OII}} = \frac{d}{dT}(\Delta H) \approx \frac{\Delta H}{T} = 0,16$ кДж/(кг·К), а теплоемкость пустой решетки $c_P^{\text{OI}} = 2,35$ кДж/(кг·К), $c_P^{\text{OII}} = 2,28$ кДж/(кг·К).

Таким образом, на основании данных В. Чайльда, В. Пэрриша и Дж. Прауснитца теплоемкость пустой решетки газового гидрата как I, так и II структур равна 2,3 кДж/(кг·К).

Чтобы оценить теплоемкость решетки гидрата, запишем разность химических потенциалов воды в незаполненной решетке гидрата $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ и льда $\mu_{\text{лед}}$ как функцию температуры и давления вдоль кривой равновесия гидрат — лед — газ:

$$\frac{\Delta \mu(P, T)}{RT} = \frac{\Delta \mu(P_0, T_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v}{RT} dP, \quad (3.48)$$

здесь $T_0 = 273,15$ К; $P_0 = 0$; Δh и Δv — разности энтальпий и мольных объемов незаполненной решетки гидрата и льда.

В свою очередь, Δh является функцией температуры:

$$\Delta h(T) = \Delta h(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT, \quad (3.49)$$

где Δc_p — искомая разность теплоемкостей незаполненной решетки гидрата и льда.

Оценим величину $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, используя уравнения (1.16), (1.28) и (3.48). В качестве гидратообразователя выберем Ar , Kг и CH_4 и примем, что взаимодействие между молекулами газа и молекулами воды, образующими полость, описывается потенциалом Кихары со сферическим сердечником (1.19). Разность $\Delta\mu(P_0, T_0)$ является функцией параметров потенциала взаимодействия и, исходя из предположений, положенных в основу статистической модели, должна быть одинакова для всех гидратов данной структуры. Тогда $\Delta\mu(P_0, T_0)$ находим, минимизируя функцию

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \left[\frac{\Delta\mu_i(P_0, T_0) - \Delta\mu_j(P_0, T_0)}{\Delta\mu_{c_p}} \right]^2 \quad (3.50)$$

по параметрам $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, методом наискорейшего спуска. Расчеты приводят к значению $\Delta\mu(P_0, T_0) = 1291$ Дж/моль с параметрами потенциала (1.19) для молекул воды в решетке гидрата: $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}/k = 118,7$ К, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3775$ нм. Для молекулы воды в решетке гидрата принимаем радиус сердечника равным нулю.

При помощи данных по равновесным условиям гидратообразования при $T < 273,15$ К и уравнений (1.16), (1.28), (3.48) и (3.49) находим $\Delta h(P_0, T_0)$ и Δc_p , минимизируя разность между экспериментальными и расчетными давлениями диссоциации. В результате расчетов получаем $\Delta h(P_0, T_0) = 1451$ Дж/моль и $\Delta c_p = 0,20$ кДж/(кг·К) или $c_{\text{реш}} = 2,3$ кДж/(кг·К), что совпадает со значением, вычисленным на основе данных В. Чайльда, В. Пэрриша и Прауснитца.

Используя найденное значение Δc_p и экспериментальные данные для теплоемкости льда (3.8), запишем:

$$c_{\text{реш}} = 2,3[1 + 3,684 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)], \text{ кДж/(кг·К)}. \quad (3.51)$$

Тогда для удельной теплоемкости газовых гидратов

$$c = \frac{4,5R + 18nc_{\text{реш}}}{M + 18n}, \quad (3.52)$$

где $c_{\text{реш}}$ описывается (3.51).

Результаты расчета удельной теплоемкости газовых гидратов по формуле (3.52) с учетом (3.51) приведены на рис. 3.7. Отличие рассчитанных значений удельной теплоемкости газовых гидратов от экспериментальных в среднем составляет $\sim 3\%$. Таким образом,

сравнение рассчитанных и экспериментально найденных значений удельной теплоемкости позволяет рекомендовать формулы (3.51) и (3.52) для расчета удельных теплоемкостей газовых гидратов.

3.4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛО- И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

В литературе нет данных о коэффициенте теплопроводности газовых гидратов. Известна только одна работа по экспериментальному определению коэффициента теплопроводности гидрата пропана, опубликованная Р. Столлом и Ж. Брайаном в 1979 г. [11]. Эти исследователи получали гидраты непосредственно в измерительной ячейке из жидкой воды и пропана, перемешивая воду поршнем-вибратором. Измерение коэффициента теплопроводности проводилось зондовым методом при температуре 275 К и давлении 480 кПа. Коэффициент теплопроводности гидрата пропана при таких условиях составил $\sim 0,39$ Вт/(м·К). Как утверждают Р. Столл и Ж. Брайан, коэффициент теплопроводности гидрата пропана мало зависит от степени уплотнения образцов, но при этом они не указывают плотности исследуемых образцов. Ими вычислен также коэффициент теплопроводности гидрата метана, который, как заявляют они, но не приводят численных значений, совпадает с коэффициентом теплопроводности гидрата пропана. Кроме того, Р. Столл и Ж. Брайан наблюдали изменение коэффициента теплопроводности гидрата со временем. В этих опытах после образования гидратов и прекращения перемешивания системы коэффициент теплопроводности гидрата пропана падал за 1—2 сут от 0,58 до 0,39 Вт/(м·К). В данном случае, по-видимому, еще продолжался процесс гидратообразования.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование коэффициентов тепло- и температуропроводности гидратов метана [70], пропана [66], углекислого [67] и природного [107] газов. Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на теплопроводность газовых гидратов.

Образцы гидрата природного газа в наших экспериментах можно рассматривать как упаковку шаровых зерен радиусом 0,1—0,2 мм. Как показано в [56], для такой системы при $T = 310$ К и градиенте температуры в образце 1 К/см теплопередача конвекцией составляет всего 0,13% от общей теплопередачи. В наших экспериментах градиент температуры в образцах был меньше 1 К/см, поэтому конвекцией в порах образцов можно пренебречь.

Как следует из [56], при $T = 320$ К для зерен диаметром 0,1—1 мм коэффициент радиационной теплопроводности на три порядка меньше общего коэффициента теплопроводности в зернистых материалах, поэтому теплопередачей излучением также можно пренебречь.

Не будем учитывать, кроме того, десорбцию газа при нагреве образца во время проведения теплофизических экспериментов, так

Таблица 3.3. Зависимость коэффициента теплопроводности гидрата углекислого газа от плотности

ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	
	Гидрат углекислого газа	Снег
900	—	2,3
800	2	—
700	1,5	1,74
500	0,68	0,89
400	—	0,57

при $T = 263$ К $\lambda = (2,11 \pm 0,09)$ Вт/(м·К), температуропроводности $a = (0,81 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$ м²/с. Зависимость коэффициента теплопроводности гидрата углекислого газа от плотности образца при $T = 263$ К приведена в табл. 3.3.

В этой таблице экспериментальные данные по коэффициентам теплопроводности для гидратов углекислого газа сравниваются с результатами расчета коэффициента теплопроводности снега по формуле А. С. Кондратьевой (3.13), применяемой для соответствующих расчетов в диапазоне плотностей $400 \div 700$ кг/м³.

Зависимость коэффициента температуропроводности гидрата углекислого газа плотности 500 кг/м³ от температуры показана на рис. 3.6.

Методом адиабатической оболочки определены коэффициенты тепло- и температуропроводности гидрата метана [70]. При температуре 263 К и давлении 7 МПа $\lambda = (2,07 \pm 0,12)$ Вт/(м·К), $a = (0,83 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ м²/с. Этим же методом экспериментально найдены коэффициенты тепло- и температуропроводности гидратов природного газа в диапазоне температур $223-275$ К и давлений $2,1-10,0$ МПа (табл. 3.4).

Коэффициент теплопроводности гидрата природного газа в исследованной области температур с повышением температуры падает, с увеличением давления наблюдается некоторый его рост.

Как следует из приведенных данных, теплопроводность газовых гидратов в первую очередь зависит от плотности образцов. На основании проведенных экспериментов зависимость коэффициента теплопроводности гидрата природного газа от плотности в диапазоне плотностей $300 \div 700$ кг/м³ можно описать эмпирическим уравнением

$$\lambda = -0,21 + 8,33 \cdot 10^{-4} \rho, \text{ Вт/(м·К)}. \quad (3.53)$$

Зависимость (3.53) изображена графически на рис. 3.4. На этом же рисунке для сравнения представлены значения коэффициента теплопроводности снега. Как видно из рисунка, теплопроводность снега при тех же плотностях значительно выше теплопроводности гидрата природного газа. Такое большое различие

Таблица 3.4. Коэффициенты тепло- и температуропроводности гидрата природного газа

ρ , кг/м ³	T , К	P , МПа	λ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^7$, м ² /с	ρ , кг/м ³	T , К	P , МПа	λ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^7$, м ² /с
440	258	10,0	0,23	2,1	650	223	6,1	0,32	2,4
440	263	10,0	0,21	1,9	650	243	2,1	0,26	2,0
440	268	10,0	0,19	1,7	650	243	4,0	0,28	2,1
440	275	10,0	0,17	1,5	650	243	5,9	0,30	2,2
540	253	3,5	0,21	2,0	650	243	8,8	0,35	2,4
540	253	3,8	0,21	2,0	650	253	4,3	0,27	2,1
540	253	4,3	0,22	2,1	650	253	5,5	0,30	2,3
540	253	4,3	0,22	2,1	650	253	9,1	0,32	2,0
540	253	4,8	0,21	2,0	650	268	4,5	0,28	2,0
540	253	5,0	0,21	2,0	650	268	5,8	0,29	2,0
540	253	5,5	0,23	2,1	650	268	8,2	0,29	2,1
540	253	6,0	0,25	2,3	650	268	9,6	0,30	1,9
600	243	6,4	0,28	2,2	650	278	8,7	0,34	2,1
600	258	6,7	0,29	2,1	680	258	4,4	0,37	2,8
600	258	7,8	0,295	2,1	680	263	4,5	0,37	2,6
600	263	7,2	0,27	1,9	680	268	4,1	0,39	2,7
600	268	8,3	0,29	2,0	680	275	3,7	0,275	1,9
650	223	3,2	0,30	2,3	680	275	4,0	0,38	2,7

можно объяснить тем, что на поверхности льда присутствует пленка воды [121]; это приводит к лучшему контакту зерен в снеге, а следовательно, и к большему коэффициенту его теплопроводности по сравнению с гидратом природного газа.

Как следует из табл. 3.3, коэффициенты теплопроводности гидрата углекислого газа и снега той же плотности сравнимы по величине. Высокие значения коэффициентов теплопроводности гидратов углекислого газа по сравнению с гидратами природного газа могут объясняться тем, что в порах образца, по-видимому, содержится углекислый газ в жидкой фазе.

Коэффициент теплопроводности гидратов метана и пропана, определенный зондовым методом [11], совпадает с полученным в данной работе значением коэффициента теплопроводности гидрата природного газа при плотности 680 кг/м³. К сожалению, авторы [11] не указали плотность исследуемых ими образцов.

Так же как для снега, теплопроводность газовых гидратов резко возрастает с приближением их плотности к максимальной (для гидрата природного газа ~ 900 кг/м³) и достигает значения $2,1$ Вт/(м·К), полученного для гидратов метана и пропана.

В молекулярных кристаллах основным механизмом переноса тепла является фононный. Коэффициент теплопроводности идеального кристалла описывается уравнением [122]

$$\lambda = (1/3)\rho C_v u l, \quad (3.54)$$

где u — средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в решетке кристалла; l — длина свободного пробега

фононов. При высоких температурах $T > T_D$ средняя длина свободного пробега фононов [122]

$$l = \delta / (\alpha \gamma T), \quad (3.55)$$

где γ — постоянная Грюнайзена.

Постоянная Грюнайзена связана с коэффициентом теплового расширения, теплоемкостью и модулем сжатия соотношением [122]

$$\gamma = \alpha K / (C_V \rho). \quad (3.56)$$

Подставляя (3.48), (3.55), (3.56) в (3.54), получим

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{k}{h} \left(\frac{\rho C \delta}{\alpha} \right) \frac{1}{K} \frac{T_D}{T}. \quad (3.57)$$

В [123, 124] предложен ряд формул, аналогичных (3.57), но все они дают только качественное объяснение поведения теплопроводности кристаллов. Основной вывод, следующий из этих формул, состоит в том, что при $T > T_D$ коэффициент теплопроводности уменьшается обратно пропорционально абсолютной температуре.

Исходя из формулы (3.57) и сравнивая параметры газовых гидратов и льда, можно сделать вывод, что коэффициент теплопроводности газового гидрата должен быть меньше, чем у льда.

В реальных кристаллах теплопроводность осложняется рассеянием фононов на дефектах, изотопах, примесях, дислокациях, границах кристаллов и т. д. [125]. В силу структурного сходства газовых гидратов и льда можно предположить, что теплопроводность решетки газового гидрата близка к теплопроводности кристаллического льда. Включенные молекулы газа разрыхляют решетку и, кроме того, являются центрами рассеяния фононов. Все это должно приводить к уменьшению коэффициента теплопроводности газовых гидратов по сравнению со льдом.

При температурах $T > T_D$ основной причиной рассеяния фононов является ангармоничность тепловых колебаний и флуктуации плотности, создаваемые тепловым движением. Рассеяние фононов на дефектах, изотопах, примесях, дислокациях и т. п. приобретает второстепенное значение [123]. Об ангармоничности тепловых колебаний можно судить по коэффициенту теплового расширения. Так как коэффициент теплового расширения газовых гидратов больше, чем у льда [79, 116], то коэффициент теплопроводности газовых гидратов должен быть меньше, чем у льда.

Теорию теплопроводности льда предложил А. С. Предводителев [126]. Для расчета коэффициента теплопроводности льда в [126] приводится уравнение

$$\lambda = \frac{C_V \delta}{4\pi \cdot 1,24} \left\{ \sqrt{\rho \left[\frac{E}{2(1+\nu)} + \frac{2\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \right]} + 2 \sqrt{\frac{\rho \nu E}{(1-\nu)(1-2\nu)}} \right\}. \quad (3.58)$$

Подставив (3.44) в (3.58), получим:

$$\lambda = \frac{C_V \delta}{4\pi \cdot 1,24} \sqrt{\rho K \left[\frac{3(1-2\nu)}{2(1+\nu)} + \frac{6\nu}{1+\nu} \right]} + 2 \sqrt{\frac{3\nu}{1+\nu}}. \quad (3.59)$$

Распространив это уравнение на газовые гидраты и полагая, как и при выводе (3.47), что коэффициенты Пуассона льда и газовых гидратов совпадают, можно сравнить коэффициенты теплопроводности газовых гидратов и льда. Из (3.59) вытекает, что коэффициент теплопроводности газовых гидратов должен быть меньше, чем у льда.

Расчеты по уравнениям (3.57) и (3.59) приводят к значениям коэффициента теплопроводности газовых гидратов, значительно отличающимся от экспериментальных, что связано как с приближенным характером самих моделей, на основе которых получены уравнения, так и с неточностью определения упругих характеристик газовых гидратов.

Для дисперсных тел решающим фактором, влияющим на теплопроводность, является их пористость. Гидраты природного газа в данной работе представляли связанные между собой зерна, образующие поры, в которых находился природный газ. В теории обобщенной проводимости [127] для расчета эффективной теплопроводности таких дисперсных систем предложен ряд формул: Дж. Максвелла [127]

$$\lambda_{эф} = \lambda_2 \frac{\kappa + 2 - 2(1-\Pi)(1-\kappa)}{\kappa + 2 + (1-\Pi)(1-\kappa)}, \quad (3.60)$$

Х. Русселя [56]

$$\lambda_{эф} = \frac{(1-\Pi)^{2/3}(\lambda_2 - 1) + 1}{\kappa[(1-\Pi)^{2/3} + \Pi - 1] + [2 - (1-\Pi)^{2/3} - \Pi]}, \quad (3.61)$$

Д. Бруггмана [127]

$$\Pi = \frac{\lambda_1 - \lambda_{эф}}{\lambda_1 - \lambda_2} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_{эф}} \right)^{1/3}, \quad (3.62)$$

М. Г. Каганера [127]

$$\lambda_{эф} = \lambda_2 \left[\frac{5,8(1-\Pi)^2 \kappa}{\kappa - 1} \left(\frac{\kappa}{\kappa - 1} \ln \kappa - 1 - \frac{\kappa - 1}{2\kappa} \right) + 1 \right], \quad (3.63)$$

Д. Свифта [127] (для системы сферических частиц с пористостью 40%)

$$\lambda_{эф} = \lambda_1 \left\{ 0,577\pi \left[\frac{1}{\kappa - 1} - \frac{\ln \kappa}{(\kappa - 1)^2} \right] + 0,093 \right\}, \quad (3.64)$$

А. Миснара [128]

$$\lambda_{эф} = a\lambda_1(1 - \Pi^{2/3}) + b\lambda_2 \left[1 + \frac{1 - \Pi}{1 - (1 - \Pi)^{1/3}} \right], \quad (3.65)$$

где a , b — эмпирические коэффициенты, подбираемые для конкретных материалов.

Для зернистых сред А. Миснар полагает $a = 0,02$, $b = 0,98$. Во всех этих формулах λ_1 и λ_2 — коэффициенты теплопроводности зерен и газа, соответственно $\kappa = \lambda_1/\lambda_2$, Π — пористость системы (объем газа в системе в долях единицы).

Наиболее полную, хотя и громоздкую схему расчета эффективной теплопроводности дисперсной системы, в которой учитывает-

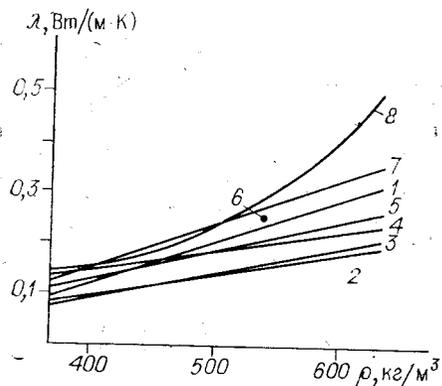


Рис. 3.8. Сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2—8) значений коэффициента теплопроводности газовых гидратов.

Кривые построены: 1 — по экспериментальным точкам данной работы; 2 — по уравнению (3.60); 3 — (3.65); 4 — (3.61); 5 — (3.63); 6 — точка, рассчитанная по уравнению (3.64); 7 — по методике Г. Н. Дульнева и Ю. П. Заричняка [129]; 8 — по уравнению (3.62).

ся размер частиц, излучение в порах, давление газа-наполнителя и т. д., предложили Г. Н. Дульнев и Ю. П. Заричняк [129].

Рассчитанные по формулам (3.60)—(3.65) коэффициенты теплопроводности гидрата природного газа приведены на рис. 3.8. Хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных наблюдается в области малых плотностей (больших значений пористости). При расчете по методу [129] предполагали, что контакт между зернами минимален, а их шероховатостью можно пренебречь.

ГЛАВА 4

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СРЕД, НАСЫЩЕННЫХ ГАЗОВЫМИ ГИДРАТАМИ

4.1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ГИДРАТОНАСЫЩЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Образование газовых гидратов в дисперсных средах, насыщенных водой и газом, имеет свои особенности из-за взаимодействия воды, заключенной в дисперсной среде, с частицами пород. Изучению этих особенностей посвящены многие работы [3, 11, 45, 130—140]. П. Р. Щербакова и С. Ш. Бык рассмотрели возможность образования гидратов природного газа на поверхности цеолитов [141] и адсорбентов-осушителей [142], Л. Д. Кисловский — в капиллярах [143].

Условия образования газовых гидратов в дисперсной среде исследовали В. П. Царев [3] и Ю. Ф. Макогон [45]. Так как в дисперсных средах газовые гидраты получаются из поровой влаги, которая по своим физическим свойствам отличается от свободной воды, то условия образования гидратов в дисперсных средах и из свободной воды будут в принципе различаться. Исследования условий образования гидратов в песчаниках [45] показали, что в этом случае нужны более низкие температуры или более высокие давления, чем при образовании газовых гидратов из свободной воды.

Для расчета условий образования газовых гидратов в пористой среде В. П. Царев [3] предложил видоизменить левую часть уравнения Баррера — Стюарта (1.14) следующим образом:

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \left[0,018mi \left(1 - P_{\text{H}_2\text{O}} \frac{r}{2\alpha} \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}} \right) \right], \quad (4.1)$$

где m — моляльность раствора; i — число ионов, на которое диссоциирует электролит; r — радиус капилляра; α — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость — газ.

Н. В. Черский и др. [144] рассчитали, что при радиусе капилляра $r = 10^{-6}$ м снижение температуры гидратообразования не превышает $\sim 0,1$ К, при радиусе $r = 10^{-7}$ м составляет $\sim 1,5$ К, т. е. параметры образования гидратов из капиллярно-связанной влаги при $r \geq 10^{-6}$ м можно считать такими же, как из свободной воды.

Заметное различие параметров образования газовых гидратов в дисперсных средах наблюдается только при их образовании из адсорбционно-связанной воды. Для расчета условий образования газовых гидратов из адсорбционно-связанной воды Ю. Ф. Макогон предложил левую часть уравнения Баррера — Стюарта (1.14) записывать в виде

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \left\{ 1 - \left[1 - \exp \left(\frac{Wd}{126} \right)^2 \right] \right\}, \quad (4.2)$$

где W — содержание связанной воды в миллимолях на 1 кг адсорбента; d — диаметр частиц, м.

Как показано в [144], при образовании газовых гидратов из связанной воды в капиллярах радиуса $r \leq 10^{-8}$ м снижение температуры образования гидратов Π структуры достигает 8 К. В экспериментах данной работы эта поправка была учтена значительным повышением давления газа-гидратообразователя.

В настоящей работе применялись естественные керны верхнеюрских отложений Хапчагайского поднятия с коэффициентами пористости и проницаемости, характерными для продуктивных коллекторов, и искусственные образцы из кварцевого песка.

Методика, применяемая нами для получения газовых гидратов в дисперсных средах, была аналогична применяемой в работах

[45, 133, 134]. Для получения газовых гидратов предварительно экстрагированные керны вакуумировали и насыщали дистиллированной водой. Для этого использовали установку, состоящую из эксикатора, вакуумного манометра, вакуумного насоса и колбы Бунзена. Подготовленный керн взвешивали и помещали в стеклянный сосуд, находящийся в эксикаторе. Внутренняя полость эксикатора толстостенными резиновыми шлангами сообщалась с вакуумным насосом и колбой Бунзена, в которой находилась дистиллированная вода. Образец и дистиллированную воду подвергали вакуумированию. Контроль за степенью разрежения осуществляли при помощи вакуумного манометра. После достижения вакуума (~10 Па) колбу Бунзена поднимали выше эксикатора, и дистиллированная вода выливалась в стакан с образцом так, что керн полностью оказывался в воде.

Поскольку система находилась под вакуумом, то вода, поглощаясь образцом, заполняла все открытые поры. С наступлением полного насыщения выделение пузырьков воздуха из пор прекращалось. По методике измерения теплофизических характеристик песчаников их боковую поверхность гидроизолировали клеем БФ-2, поэтому увлажнение образцов происходило только с торцов, что увеличивало время увлажнения. По мере насыщения образца жидкостью увлажненный участок керна светлел, и визуально наблюдалась четкая граница раздела сухого и увлажненного участков керна. Водонасыщенные образцы помещали в рабочую камеру при заданной температуре и подавали в нее газ под давлением, превышающим равновесное.

Работа с кернами довольно трудоемка, так как керны необходимо обрабатывать на токарных станках, сверлить по оси образца до его середины тонкое отверстие под термодатчик. Трудно также задать необходимую влажность и добиться равномерного распределения влажности по объему. В этой связи большая часть экспериментов проводилась на искусственных образцах, которые получали так же, как в [45, 133, 134]. Из кварцевого песка отбирали фракцию 0,15 ÷ 0,20 мм. Перед экспериментом песок промывали дистиллированной водой и просушивали в сушильном шкафу при температуре 380 К в течение 1—2 сут. Для получения газовых гидратов его увлажняли дистиллированной водой, задавая нужную влажность. Увлажненным песком наполняли измерительную ячейку, которую помещали в рабочую камеру при заданной температуре, и подавали в нее газ под давлением, превышающим равновесное. Время гидратообразования определяли из экспериментов по кинетике их образования.

Замечено [145], что образование газовых гидратов в дисперсных средах сопровождается миграцией в них влаги. Это явление аналогично миграции влаги при промерзании дисперсных сред [121]. Эффект миграции проявлялся в том, что на поверхности образцов горных пород (кернов) образовывались «шапки» гидратов из воды, подтянутой к поверхности. Для исследования данного эффекта в качестве гидратообразователя использовали смесь газов: про-

Т а б л и ц а 4.1. Характеристика кернов и изменение их влажности в результате гидратообразования

Номер образца	74	90	64	42	147	144	117	150	49	65	69	149	151	
Вес сухого образца, г	32,98	43,41	37,57	39,57	22,04	24,54	18,3	20,52	21,09	21,98	19,38	22,22	20,6	
Коэффициент пористости, %	20	22,7	21,3	24,7	15,2	14,6	17,9	17,2	22,4	21,05	21,62	13,6	16,5	
Коэффициент проницаемости, 10^{-15} м^2	45,01	225,8	200	229	63	8,34	100	183,3	120	127,5	177,04	95	23,06	
Серия опытов	I	Влажность, %	9,55	41,3	10,45	13,2	6,68	8,3	8,14	11,47	10,37	10,68	6,12	7,67
		начальная	6,73	8,1	7,25	9,12	5,05	5,46	5,26	7,44	6,87	6,86	4,81	5,44
	II	начальная	6,44	8,1	6,69	8,78	4,77	4,8	4,87	6,92	6,1	6,29	4,72	5,15
		конечная	5,98	5,43	5,63	6,68	3,71	4,7	4,43	6,78	5,41	6,09	4,41	4,47
	III	начальная	—	5,43	3,1	7,58	3,18	3,28	3,26	0,99	1,27	6,14	1,48	2,86
		конечная	—	5,33	2,88	7,42	2,69	2,84	3,22	0,76	1,09	6,14	1,3	2,81

пана и метана (парциальное давление соответственно 0,5 и 3,5 МПа). Водонасыщенные образцы помещали в камеру высокого давления и подавали в нее газ; камеру вместе с образцами ставили в холодильник, в котором выдерживали температуру 274 К, что соответствовало области гидратообразования. По истечении суток образцы извлекали, гидраты, образовавшиеся на поверхности,

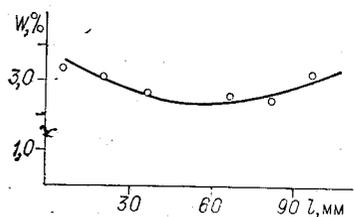


Рис. 4.1. Распределение влажности в образце после образования газовых гидратов.

удаляли и определяли влажность кернов. Данные трех серий экспериментов приведены в табл. 4.1. Потери влаги в образцах в основном определяются их водонасыщенностью. Чем выше исходная влажность образца, тем интенсивнее идет рост гидратов на его поверхности. Для выяснения качественной картины механизма миграции влаги проводили эксперименты на искусственных образцах. Для этого цилиндры из медной фольги длиной 100 и диаметром 20 мм наполняли песком определенной влажности. Так как боковую поверхность образцов изолировали фольгой, получение гидратов в них приводило к образованию гидратных «шапок» только на торцах, в самих же образцах происходило перераспределение влаги. Рассекая образец по оси на несколько частей и определяя влажность каждой, находили распределение влаги в образце после образования гидратов. Характерное распределение представлено на рис. 4.1.

Известно, что определенную роль в процессе массопереноса при промерзании дисперсного материала играет его влаго- и термопроводность [146]. Значительная же миграция влаги в случае гидратообразования не может быть объяснена действием только этих факторов. Дополнительными причинами миграции могут быть следующие.

1. Испарение воды и перенос водяного пара к центрам гидратообразования за счет разности давлений водяного пара над гидратом и над водой. По данным [147], давление насыщенного пара над водой примерно в два раза больше давления паров воды над гидратом при той же температуре. Однако проведенные оценки показали незначительность вклада этого фактора.

2. Компрессионный эффект, т. е. эффект выжимания воды за счет разности плотностей воды и гидрата. Плотность двойного гидрата смеси метана и пропана при условиях эксперимента, рассчитанная по формуле (1.36), равна ~ 900 кг/м³. Для оценки влияния компрессионного эффекта по оси образца до половины его высоты вставляли стеклянную трубку с внутренним диаметром ~ 1 мм, заполненную ртутью. После образования гидрата уровень ртути в ней не изменился, что свидетельствует о незначительности компрессионного эффекта.

3. Впитывание воды капиллярной сетью, образованной гидратными вискерами. Как известно [45], кристаллы газовых гидратов растут на центрах гидратообразования, образуя усы-вискеры. Для выяснения этого эффекта цилиндры наполняли газовыми гидратами, полученными из той же газовой смеси и дистиллированной воды, и опускали одним торцом в подкрашенную воду. Опыт проходил под давлением гидратообразующего газа. По истечении суток гидрат окрасился полностью по всему объему образца.

Таким образом, впитывание воды капиллярной сетью, образованной гидратами, является основным фактором, вызывающим миграцию влаги при их образовании. Это позволяет объяснить зависимость миграции влаги от водонасыщенности образцов. При водонасыщенности образцов, близкой к максимальной, граница раздела газ — вода проходит по их поверхности, на которой при охлаждении и возникают центры гидратообразования. На центрах гидратообразования, в свою очередь, начинают расти кристаллы-вискеры, образуя капиллярную сеть. По этим капиллярам происходит перенос воды, приводящий к интенсивному образованию гидратов на поверхности образцов. При неполном водонасыщении граница раздела газ — вода проходит в порах материала. При охлаждении образца гидраты также растут на его поверхности, но одновременно с этим возможно появление центров гидратообразования и внутри пор на границе раздела газ — вода. Капиллярное подтягивание воды к центрам гидратообразования в порах уменьшает выход влаги на поверхность образца.

Процесс гидратообразования сопровождается миграцией влаги, что приводит к неравномерному распределению влажности в образце. Для уменьшения миграции влаги гидраты в образцах получали при температурах ниже 273,15 К.

После проведения экспериментов по определению тепловых свойств исследуемых образцов дисперсных сред, насыщенных газовыми гидратами, гидраты в образце расплавляли. По термограмме плавления контролировали чистоту образцов. Если при получении газовых гидратов в дисперсных средах не весь лед переходил в гидрат, то на термограмме появлялись два фазовых перехода: один — отвечающий диссоциации газовых гидратов, другой, при 273,15 К, — плавлению льда. При наличии кристалликов льда в дисперсном образце на термограмме при 273,15 К появлялось плато тем большее, чем большее количество льда было в образце. Такие образцы отбраковывались.

После разложения газовых гидратов в порах образца на газ и воду находили число молей газа в газовом гидрате. Взвешивая образец в сухом и влажном состоянии, определяли его влагосодержание. Зная число молей воды и газа в гидрате и мольный вес газа, вычисляли массу газового гидрата в образце. Зная массу сухого образца, массу газового гидрата в образце и объем измерительной ячейки, занимаемый образцом, определяли плотность исследуемых образцов.

4.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНИКОВ И КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Достаточно полных экспериментальных исследований теплофизических свойств песчаников и кварцевых песков известно немного. Отдельные данные приведены для кварцевых песков в [56, 101, 148, 149], для песчаников — в [5, 150, 151].

Песчаник состоит из сцементированных между собой зерен кварца. Песчаники и кварцевые пески — сложные дисперсные тела, теплофизические свойства которых зависят от многих факторов: теплофизических свойств составляющих компонентов, пористости, плотности, влажности, структуры системы, размеров зерен и пор, контакта между частицами, агрегатного состояния влаги в порах и т. д. В литературе в основном имеются экспериментальные значения теплофизических коэффициентов дисперсных тел в зависимости от плотности, влажности и температуры.

По данным различных авторов [56, 101, 148, 149], коэффициент теплопроводности сухого кварцевого песка лежит в пределах 0,2—0,4 Вт/(м·К), удельной теплоемкости — 0,7—0,9 кДж/(кг·К), коэффициент теплопроводности сухих песчаников — 1,5—4,0 Вт/(м·К), удельная теплоемкость — 0,7—0,9 кДж/(кг·К) [5, 150].

Существенное влияние на свойства дисперсных тел оказывает влажность образцов. Для талых песков изменение коэффициента теплопроводности описывается уравнением [101]

$$\lambda = 1,75(10^{-3}\rho_{ск} + 0,1W - 1,1) - 0,12W, \quad (4.3)$$

для мерзлых [101]

$$\lambda = 1,98(10^{-3}\rho_{ск} + 0,1W - 1,1) - 0,12W. \quad (4.4)$$

А. В. Степанов для талых кварцевых песков плотности 1800 кг/м³ предложил следующую зависимость от влажности [149]:

$$\lambda = 1,2754 \lg(W + 1) + 0,5, \quad (4.5)$$

для мерзлых

$$\lambda = 0,1533W + 0,2. \quad (4.6)$$

Теплоемкость влажной дисперсной породы можно найти по правилу аддитивности:

$$c = \frac{c_{ск}m_{ск} + c_{H_2O}m_{H_2O} + c_{газ}m_{газ}}{m}. \quad (4.7)$$

Зависимость теплофизических коэффициентов дисперсных влажных тел от температуры носит сложный характер. Действительно, теплопроводность воды с повышением температуры увеличивается, породообразующих минералов (кварца) — уменьшается, а значит, общая теплопроводность дисперсной влажной среды в зависимости от температуры может увеличиваться, уменьшаться или оставаться постоянной. Поскольку теплопроводность

Таблица 4.2. Теплофизические свойства песчаников

ρ , кг/м ³	T, К	Наполнитель	W, %	λ , Вт/(м·К)	$a \cdot 10^4$, м ² /с	$c\rho$, 10^{-3} кДж/(м ³ ·К)
2100	263	Лед	8	3,1	1,1	2,2
		Гидрат		2,16	0,96	2,2
2900	263	Лед	1,3	3,3	1,37	2,4
		Гидрат		2,9	1,25	2,4
	253	Лед	1,3	3,4	1,51	2,2
		Гидрат		3,2	1,36	2,3
	243	Лед	1,3	3,7	1,72	2,1
		Гидрат		3,6	1,57	2,3

льда с повышением температуры уменьшается, общая теплопроводность дисперсной мерзлой среды при температурах ниже 273,15 К будет уменьшаться. Теплоемкость же воды с повышением температуры падает, породообразующих минералов (кварца) — увеличивается, что сказывается на теплоемкости влажного образца. При температурах ниже 273,15 К теплоемкость дисперсных влажных образцов будет характеризоваться не только теплоемкостью составляющих компонентов, но и теплом фазовых переходов связанной воды.

Зависимость теплофизических свойств дисперсных тел от давления газа в порах детально исследовалась только при низких давлениях — ниже 0,1 МПа. При давлениях выше 0,1 МПа поведение теплофизических характеристик подробно не изучалось, но отмечалось, что при давлении выше атмосферного наблюдалось небольшое монотонное возрастание эффективной теплопроводности дисперсных сред, пропорциональное увеличению теплопроводности газа-наполнителя [127].

В настоящей работе измеряли теплофизические свойства воздушно-сухих песчаников и кварцевого песка при 293 К. Для кварцевого песка фракции 0,15 ÷ 0,20 мм плотности 1350 кг/м³ коэффициент теплопроводности $\lambda = 0,24$ Вт/(м·К), удельная теплоемкость $c = 0,77$ кДж/(кг·К); для кварцевого песка плотности 2100 кг/м³ коэффициент теплопроводности $\lambda = 1,76$ Вт/(м·К), удельная теплоемкость $c = 0,9$ кДж/(кг·К). Эти данные лежат в пределах значений, полученных авторами [5, 56, 101, 148—150].

Теплофизические свойства мерзлых кварцевых песчаников, полученные в настоящей работе, приведены в табл. 4.2.

Найденные зависимости коэффициента теплопроводности талого и мерзлого песка от влажности приведены на рис. 4.2. Зависи-

мость коэффициента теплопроводности талого кварцевого песка от влажности при температуре 293 К описывается уравнением

$$\lambda = 1,3 \lg(W + 1) + 0,45. \quad (4.8)$$

Результаты, рассчитанные по (4.8), совпадают с расчетами по формуле (4.5) с точностью 2,5%, по формуле (4.3) — с точностью

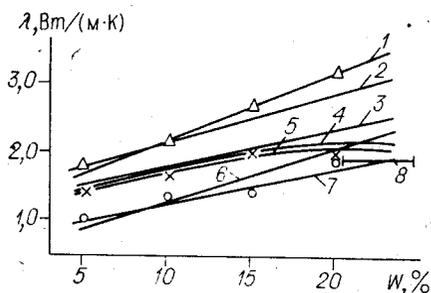


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента теплопроводности песка от влажности.

1 — построена по уравнению (4.9), 2 — (4.4), 3 — (4.3), 4 — (4.5), 5 — (4.8), 6 — (4.18) — (4.20), 7 — (4.15); 8 — экспериментальные данные Р. Столла и Ж. Брайана [11]; Δ — экспериментальные точки данной работы для мерзлых песков, × — талых, ○ — песков, насыщенных гидратами природного газа.

до 10%. Зависимость коэффициента теплопроводности мерзлого кварцевого песка от влажности при температуре 258 К выражается в виде

$$\lambda = 0,1W + 1,2. \quad (4.9)$$

Эта зависимость совпадает с (4.4). Результаты, рассчитанные по (4.9), совпадают с данными, полученными по (4.4) с точностью 5%.

Удельная теплоемкость в соответствии с формулой (4.7) выглядит так:

$$c = \frac{c_{ск} + c_{H_2O} 0,01W}{1 + 0,01W}. \quad (4.10)$$

Для талых песков формула (4.10) примет следующий вид:

$$c = \frac{0,77 + 0,0419W}{1 + 0,01W}, \text{ кДж/(кг·К)}; \quad (4.11)$$

для мерзлых

$$c = \frac{0,77 + 0,02W}{1 + 0,01W}, \text{ кДж/(кг·К)}. \quad (4.12)$$

В формулах (4.3) — (4.12) W — влажность образцов (в процентах).

Для оценки влияния давления газа в порах песка на определение его теплофизических свойств в камеру с мерзлым песком ($W = 15\%$) подавали азот под давлением 5 МПа при температуре 263 К. Давление азота в соответствии с (1.24) было ниже необходимого для образования гидрата азота при 263 К. Теплопроводность замороженного кварцевого песка при давлении 0,1 и 5 МПа совпадает: соответственно $\lambda = 2,67 \pm 0,16$ и $\lambda = 2,69 \pm 0,18$ Вт/(м·К). На основании этих экспериментов можно сделать допущение, что наличие газа-гидратообразователя в порах дисперсного образца не будет существенно искажать результаты определения их тепловых свойств.

Совпадение полученных нами значений теплофизических коэффициентов кварцевого песка и песчаника с данными других авторов говорит о пригодности методики для исследования тепловых свойств этих материалов, насыщенных газовыми гидратами.

4.3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСЧАНИКА И КВАРЦЕВОГО ПЕСКА, НАСЫЩЕННЫХ ГАЗОВЫМИ ГИДРАТАМИ

В литературе нет данных о коэффициентах теплопроводности и теплоемкости дисперсных сред, насыщенных газовыми гидратами. Известна только одна работа по экспериментальному определению коэффициента теплопроводности песка, насыщенного газовыми гидратами пропана [11]. В ней использовали оттавский песок со средним размером зерна 0,7 мм. Плотность влажного песка в этих экспериментах 2000 кг/м³, влажность 19—25%. Коэффициент теплопроводности песка, насыщенного гидратами пропана, измеряемый зондовым методом при температуре 275 К и давлении 0,48 МПа, составил 1,88 Вт/(м·К).

В настоящей работе экспериментально исследовались теплофизические свойства песчаника и кварцевого песка, насыщенных гидратами природного газа, которые представляют собой дисперсные системы, распространяющие тепло благодаря кондуктивному, конвективному и лучистому теплопереносу.

В порах песчаников и песков, насыщенных газовыми гидратами, при полном переходе воды в гидрат может осуществляться конвекция парогазовой смеси. С учетом конвективного переноса эффективная теплопроводность дисперсного материала рассчитывается по уравнению [56]

$$\lambda_{эф} = \lambda + 1,6 \cdot 10^{-4} P_r \cdot G_r \cdot \frac{\Pi^2 (\Delta l)^2 \lambda_T}{\Delta l_{экр}^2}, \quad (4.13)$$

где Δl — толщина газовой прослойки, $\Delta l_{экр} = 4\pi/\Sigma$. Удельная поверхность кварцевого песка $\Sigma \approx 8 \cdot 10^5$ м²/м³, песчаника $\Sigma \approx 5 \cdot 10^8$ м²/м³ [63]. Расчет теплопроводности по формуле (4.13) показывает, что конвективная составляющая теплопроводности на несколько порядков меньше кондуктивной составляющей и ею, следовательно, можно пренебречь.

В большинстве работ, посвященных изучению лучистого теплообмена в дисперсных телах, выражение для радиационной составляющей дается в виде

$$\lambda_{эф} = \lambda + 4f\sigma T^3 d^3. \quad (4.14)$$

Для коэффициента f предложен ряд выражений [74]. Оценка радиационной составляющей проведена при значении $f = 1/3$ из [74]. Как следует из расчета по формуле (4.14), лучистая состав-

ляющая теплопроводности на несколько порядков меньше, и ею также можно пренебречь.

Значения теплофизических характеристик песчаников, насыщенных газовыми гидратами, представлены в табл. 4.2. Там же для сравнения даны теплофизические свойства мерзлых песчаников при тех же влажностях и температурах. Как видно из табл. 4.2, удельные теплоемкости мерзлых песчаников и песчаников, насыщенных газовыми гидратами, мало отличаются между собой. Коэффициент теплопроводности песчаников, насыщенных газовыми гидратами, меньше, чем мерзлых. Кроме того, он падает с повышением температуры, а удельная теплоемкость увеличивается. Зависимость коэффициента теплопроводности кварцевого песка, насыщенного газовыми гидратами, от влажности при температуре 263 К приведена на рис. 4.2. Она описывается уравнением [152]

$$\lambda = 0,735 + 0,053W. \quad (4.15)$$

Там же для сравнения даны теплофизические свойства песка в мерзлом и талом состоянии. При одной и той же влажности коэффициент теплопроводности кварцевого песка, насыщенного газовыми гидратами, примерно на 70% меньше коэффициента теплопроводности мерзлого песка.

Такое уменьшение коэффициента теплопроводности песчаника и песка, насыщенных гидратами природного газа, по сравнению с этими же материалами во влажном и мерзлом состоянии можно объяснить тем, что вода и лед в порах образца образуют плотные манжеты между зернами, обеспечивающие хороший тепловой контакт. Гидраты природных газов, как показано в [45], растут в виде лучей, тонких игл, усов-вискероов, образуя сильно разветвленные дисперсные соединения, что приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности песчаника и песка, насыщенных газовыми гидратами.

Удельную теплоемкость песчаника и песка, насыщенных газовыми гидратами, можно найти аналогично (4.7):

$$c = \frac{c_{ск} + c_{гидр} 0,01W}{1 + 0,01W}. \quad (4.16)$$

Так как теплоемкость газового гидрата незначительно отличается от теплоемкости льда, то теплоемкость песчаников и песков, насыщенных газовыми гидратами, также будет совпадать с теплоемкостью этих материалов в мерзлом состоянии.

Коэффициент температуропроводности песчаника и песка, насыщенных газовыми гидратами, можно найти по уравнению связи (2.14). Теплопроводность дисперсных сред можно рассчитать, используя формулы обобщенной проводимости.

Песок, насыщенный газовыми гидратами, — многокомпонентная дисперсная система, в которой зерна кварцевого песка цементированы газовым гидратом, а в порах образца находится природный газ под давлением. Причем газовый гидрат (1) и природный газ (2) можно рассматривать как взаимопроникающие ком-

поненты, а зерна кварцевого песка (3) — как замкнутые включения. В такой комбинированной смеси компоненты геометрически неравноправны. В [129] предлагается следующий порядок расчета эффективной теплопроводности комбинированной смеси. На первом этапе определяется эффективная теплопроводность

части структуры, образованной взаимопроникающими компонентами 1 и 2. На втором этапе находят эффективную теплопроводность всей смеси, которая уже рассматривается как структура с замкнутыми включениями 3 в непрерывной компоненте с теплопроводностью λ_{12} и концентрацией m_{12} . Проведем расчет эффективной теплопроводности песка, насыщенного газовыми гидратами. Объем измерительной ячейки и, следовательно, объем образца 70 см³. Масса засыпки сухого песка ~100 г, плотность кварцевого песка 2,65 г/см³ [120]; значит, объемная концентрация песка в образце $m_3 = 0,54$. Объемная концентрация гидрата и, следовательно, природного газа будет зависеть от влажности образца. Эти концентрации приведены в табл. 4.3.

На первом этапе расчета мысленно удалим из смеси третью компоненту и сведем смесь к двухкомпонентной с новыми значениями концентрации, где новые объемные концентрации связаны с действительными следующими соотношениями:

$$m'_1 = m_1/(m_1 + m_2), \quad m'_2 = m_2/(m_1 + m_2). \quad (4.17)$$

Эффективную теплопроводность приведенной бинарной смеси предлагается рассчитывать по формуле для структуры с взаимопроникающими компонентами [129]:

$$\lambda_{12} = \lambda_1 \left[U + \kappa (1 - U)^2 + \frac{2\kappa U (1 - U)}{\kappa U + 1 - U} \right], \quad (4.18)$$

где $\kappa = \lambda_2/\lambda_1$; λ_1 — коэффициент теплопроводности газового гидрата, равный 2,1 Вт/(м·К); λ_2 — коэффициент теплопроводности природного газа, равный при температуре 260 К и давлении 10 МПа 0,04 Вт/(м·К) [76].

Функция пористости U определяется уравнением

$$U = 0,5 + A \cos(\varphi/3), \quad (4.19)$$

где $\varphi = \arccos(1 - 2m'_2)$, $A = 1$ при $0 \leq m'_2 \leq 0,5$,
 $\varphi = \arccos(2m'_2 - 1)$, $A = 1$ при $0,5 \leq m'_2 \leq 1$.

Значения угла φ берутся в последней четверти, так как $270^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$.

Таблица 4.3. Объемные концентрации газового гидрата и природного газа в зависимости от влажности образца

W, %	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	m ₁	m ₂
20	22,2	11,1	0,32	0,14
15	16,7	15,6	0,24	0,22
10	11,1	21,2	0,16	0,30
5	5,55	26,75	0,08	0,38

На втором этапе расчета учтем третью компоненту в смеси. Систему рассматриваем снова как бинарную со связующей компонентой, имеющей теплопроводность λ_{12} и концентрацию $m_{12} = m_1 + m_2$. В ней имеются включения с теплопроводностью λ_3 и концентрацией m_3 . Коэффициент теплопроводности кварцевого песка $\lambda_3 = 5,8 \text{ Вт/(м·К)}$ [128]. Эффективную теплопроводность структуры с замкнутыми включениями рекомендуется рассчитывать по формуле Оделевского [129]:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{12}} = 1 - \frac{m_3}{1/(1-\kappa) - (1-m_3)/3}, \quad \kappa = \lambda_3/\lambda_{12}. \quad (4.20)$$

Результаты расчетов по формулам (4.18)–(4.20) эффективной теплопроводности кварцевого песка, насыщенного газовыми гидратами, в зависимости от влажности приведены на рис. 4.2. Расхождение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициента теплопроводности не превышает 20%, что пригодно для использования в инженерных расчетах.

ГЛАВА 5

ТЕПЛОТА РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Для решения многих прикладных задач необходимо знать теплоты разложения газовых гидратов, так как реакция образования (разложения) газовых гидратов идет с выделением (поглощением) тепла. В связи с этим появилось большое количество работ, посвященных определению теплот образования (разложения) газовых гидратов. Обзор их приведен в монографиях [2, 4].

В основном все данные о теплотах образования газовых гидратов получены расчетным путем. Аналогично правилу Трутона, еще в прошлом веке для оценки теплот гидратообразования было предложено выражение [153]

$$\Delta H = AT, \quad (5.1)$$

где A — константа, равная 120 Дж/(моль·К).

Обычно для расчета теплот образования гидратов пользуются уравнением Клапейрона — Клаузиуса [118]

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \Delta V, \quad (5.2)$$

где dP/dT — производная на кривой фазового равновесия гидрат — газ; ΔV — изменение объема системы при гидратообразовании.

Если газ, находящийся в равновесии с гидратом, считать идеальным, то объем моля газа будет

$$V_{\text{газ}} = RT/P. \quad (5.3)$$

Реальные свойства газа учитывают, вводя коэффициент сжимаемости Z . Объем моля гидрата и n молей льда равны соответственно

$$V_{\text{гидр}} = (M + 18n)/\rho_{\text{гидр}}, \quad V_{\text{лед}} = 18/\rho_{\text{лед}}. \quad (5.4)$$

Тогда для теплоты образования моля гидрата из n молей льда

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \left(\frac{M + 18n}{\rho_{\text{гидр}}} - \frac{18n}{\rho_{\text{лед}}} - Z \frac{RT}{P} \right). \quad (5.5)$$

Если в моле водного раствора растворено x молей газа, а в моле газовой смеси $v_{\text{H}_2\text{O}}$ молей водяного пара, то при образовании газового гидрата изменение объема системы будет следующим:

$$\Delta V = V_{\text{гидр}} - (1-x)V_M^{(g)} - vV_{\text{H}_2\text{O}}^{(g)} - xV_M^{(l)} - (n-v)V_{\text{H}_2\text{O}}^{(l)}. \quad (5.6)$$

Отсюда для теплоты образования моля гидрата из n молей воды с учетом растворимости газа в воде и испарения воды получим

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \left[\frac{M + 18n}{\rho_{\text{гидр}}} - (1-x)Z_M \frac{RT}{P_M} - vZ_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{P_{\text{H}_2\text{O}}} - (n-v)V_{\text{H}_2\text{O}}^{(l)} - xV_M^{(l)} \right]. \quad (5.7)$$

Поскольку содержание водяных паров в газовой фазе незначительно, т. е. $\sim 10^{-3}$ г воды на 1 г газовой фазы [154], то $v_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Так как растворимость газа в воде мала ($\sim 10^{-3}$ г газа на 1 г воды [154]), то $x = 0$. Поэтому растворимостью газа в воде и испарением воды можно пренебречь, и уравнение (5.7) примет вид

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} \left(\frac{M + 18n}{\rho_{\text{гидр}}} - \frac{18n}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{ZRT}{P} \right). \quad (5.8)$$

Объемы гидрата и льда (воды) близки между собой, поэтому их разностью можно пренебречь. Уравнения (5.5) и (5.7) окончательно запишутся следующим образом:

$$\Delta H = -T \frac{dP}{dT} \frac{ZRT}{P} = ZR \frac{d \ln P}{d(1/T)}. \quad (5.9)$$

Значения теплоты гидратообразования, рассчитанные нами по формуле (5.8), приведены в табл. 5.1.

Правомерность использования уравнения Клапейрона — Клаузиуса для расчета теплоты гидратообразования обсуждалась многими авторами. Некоторые из них [155] считают, что, поскольку газовые гидраты нестехиометричны, для определения теплоты гидратообразования по уравнению (5.8) необходимо знать точное значение n . С. Ш. Бык и В. И. Фомина [156] полагают, что урав-

Таблица 5.1. Теплота гидратообразования ΔH (кДж/моль), рассчитанная по уравнению (5.8)

T, K	Метан	Азот	Аргон	Углекислый газ	Этан	Хлор	Сероводород	Пропан	Изобутан
273	62,78	47,61	67,30	74,40	78,58	71,98	129,98	131,25	131,88
274	—	—	—	—	—	—	—	—	130,42
275	—	—	—	—	—	—	—	128,33	134,26
277	—	—	—	—	—	—	—	123,73	—
277,5	—	—	—	—	75,49	—	—	—	—
278	—	48,07	68,13	—	—	73,44	—	—	—
279	—	—	—	66,40	—	—	—	—	—
282,5	—	—	—	—	69,39	—	—	—	—
283	—	—	71,90	56,85	—	74,65	127,36	—	—
288	—	—	—	—	—	75,49	—	—	—
289	46,56	49,99	—	—	—	—	—	—	—
291,2	—	—	104,08	—	—	—	—	—	—
294,1	—	—	—	—	—	—	119,84	—	—
257,5	50,16	—	—	—	—	—	—	—	—
302,5	—	—	—	—	—	—	104,82	—	—
303,9	—	—	242,4	—	—	—	—	—	—
306,1	66,46	87,78	—	—	—	—	—	—	—
313,7	94,47	—	—	—	—	—	—	—	—

нение (5.8) применимо к газовым гидратам лишь в том случае, если можно пренебречь растворимостью газа в воде. Уравнение (5.8) выведено для однокомпонентной термодинамической системы, поэтому исследователи [157—159] считают, что им нельзя пользоваться для расчета теплоты гидратообразования. Ими предложены уравнения для расчета теплоты гидратообразования, следующие из термодинамики многокомпонентных многофазовых систем. Так, Р. М. Мусаев [157] на основе рассмотрения бинарных растворов получил

$$\Delta H = RT \left[\frac{N_1}{(N_1 + N_2) n_0} \ln \left(1 - \sum_i \theta_{1i} \right) + \frac{N_2}{(N_1 + N_2) n_0} \ln \left(1 - \sum_i \theta_{2i} \right) + \ln x_{H_2O} \right] \cdot \frac{1}{(1 - x_{H_2O})^2} \quad (5.10)$$

Уравнение (5.10) применимо, когда размеры молекул гидратообразователя не сильно отличаются от размеров молекул воды. Расчеты теплоты гидратообразования, проведенные Р. М. Мусаевым по уравнению (5.10), приведены в табл. 5.2.

А. И. Гриценко и др. изучили равновесие двухкомпонентной [158] и трехкомпонентной [159] гидратообразующей системы. Согласно их модели, образование гидрата происходит из газонасыщенного водного раствора. Авторы исходили из уравнения Ван-дер-Ваальса, которое для двухкомпонентной системы вода — газ имеет вид

Таблица 5.2. Теплота гидратообразования ΔH (кДж/моль), рассчитанная по уравнению (5.10)

T, K	Метан	Азот	Углекислый газ	Сероводород	Этан	Пропан
273,15	62,05	60,37	61,22	84,43	49,10	98,07
273,87	—	—	—	—	—	99,68
274,96	—	—	—	92,46	—	—
275,54	—	—	—	—	—	103,59
276,93	—	—	—	—	—	107,19
277,76	—	—	63,60	—	—	—
279,16	—	—	65,11	—	—	—
279,88	—	—	—	—	52,37	—
280,86	—	—	66,55	—	—	—
282,36	—	—	67,34	—	56,35	—
282,96	—	—	78,63	—	—	—
284,52	—	—	—	—	58,35	—
287,35	—	—	—	—	62,53	—
289	77,47	—	—	—	—	—
291,76	—	75,61	—	104,36	—	—
294,4	86,64	78,46	—	—	—	—
297,7	92,55	81,91	—	116,12	—	—
299,1	—	84,68	—	—	—	—
300,56	96,73	—	—	120,23	—	—
302,61	100,19	88,35	—	125,15	—	—
303,8	103,31	—	—	—	—	—
306,1	106,76	91,26	—	—	—	—

$$\left[V^{(2)} - V^{(1)} - (x^{(2)} - x^{(1)}) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^{(1)} \right] dP = \left[S^{(2)} - S^{(1)} - (x^{(2)} - x^{(1)}) \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^{(1)} \right] dT + (x^{(2)} - x^{(1)}) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)^{(1)} dx^{(1)} \quad (5.11)$$

При допущении, что водный раствор идеальный, уравнение (5.11) преобразуется:

$$\Delta H = n \left[V^{(2)} - V^{(1)} - x^{(2)} \left(\tilde{V}_M^{(1)} - \tilde{V}_{H_2O}^{(1)} \right) - x^{(2)} \frac{RT}{P} \right] T \frac{dP}{dT} \quad (5.12)$$

Использование для расчетов уравнения (5.12) затруднительно из-за отсутствия данных по растворимости газов в воде и парциальным объемам газов в воде в области гидратообразования. С. Ш. Бък и др. [4] выражают сомнение в справедливости такой модели, так как растворимость газа в воде очень мала, и этой концентрации растворенного газа в воде недостаточно для образования гидратной фазы в объеме воды. В настоящей работе теплота гидратообразования рассчитана по уравнению (5.12) для ряда гидратообразователей (табл. 5.3). Как видно из таблицы, теплота образования гидратов метана, азота, аргона с ростом температуры падает до нуля и даже меняет знак. По-видимому, (5.12) справедливо только для гидратообразователей, хорошо растворяющихся в воде. Кажется более логичным рассматривать равновесие многокомпо-

Таблица 5.3. Теплота гидратообразования ΔH (кДж/моль), рассчитанная по уравнению (5.12)

T, K	Метан	Азот	Аргон	Углекислый газ	Этан	Сероводород	Пропан
273	59,77	37,62	53,92	71,10	73,57	112,53	129,04
275	—	—	—	—	—	—	128,66
277	—	—	—	—	—	—	127,99
277,5	—	—	—	—	72,86	—	—
278	—	32,69	52,42	—	—	—	—
279	—	—	—	75,14	—	—	—
282,5	—	—	—	—	71,77	—	—
283	—	—	41,8	68,89	—	111,94	—
289	54,92	0,84	—	—	—	—	—
291,2	—	—	0,50	—	—	—	—
294,1	—	—	—	—	—	110,89	—
297,5	59,15	—	—	—	—	—	—
302,5	—	—	—	—	—	108,93	—
303	—	—	-250,8	—	—	—	—
306,1	35,24	-45,98	—	—	—	—	—
313,6	-3,34	—	—	—	—	—	—

нентной трехфазной системы, а не двухфазной, так как в реальных условиях гидрат находится в равновесии с водным раствором и газовой фазой.

Уравнение Ван-дер-Ваальса (5.11) вытекает из уравнения Гиббса—Дюгема для двухкомпонентной двухфазной системы. Если же это уравнение записать для двухкомпонентной трехфазной системы, то получается гиббсовское обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса [118]:

$$\begin{vmatrix} v^{(1)} & m_M^{(1)} & m_{H_2O}^{(1)} \\ v^{(2)} & m_M^{(2)} & m_{H_2O}^{(2)} \\ v^{(3)} & m_M^{(3)} & m_{H_2O}^{(3)} \end{vmatrix} dP = \begin{vmatrix} S^{(1)} & m_M^{(1)} & m_{H_2O}^{(1)} \\ S^{(2)} & m_M^{(2)} & m_{H_2O}^{(2)} \\ S^{(3)} & m_M^{(3)} & m_{H_2O}^{(3)} \end{vmatrix} dT. \quad (5.13)$$

Предположим, что M килограммов газа и $18n$ килограммов воды образуют $(M + 18n)$ килограммов гидрата. Тогда

$$\begin{aligned} m_M^{(1)} &= x; \quad m_M^{(2)} = \frac{M}{M + 18n}; \quad m_M^{(3)} = 1 - v; \\ m_{H_2O}^{(1)} &= 1 - x; \quad m_{H_2O}^{(2)} = \frac{M}{M + 18n}; \quad m_{H_2O}^{(3)} = v, \end{aligned} \quad (5.14)$$

где v — массовая доля водяного пара в газовой фазе; x — массовая доля газа в водном растворе.

Из уравнения (5.13) получаем

$$\begin{aligned} \Delta H &= v_{\text{гидр}}(1 - x - v) - v_{H_2O} \left(\frac{18n}{M + 18n} - v \right) - \\ &- v_{\text{газ}} \left(\frac{M}{M + 18n} - x \right) T \frac{dP}{dT}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Так как v и x малы, то, пренебрегая растворимостью газа в воде и испарением воды, находим выражение для теплоты образования 1 кг гидрата:

$$\Delta H = \left(v_{\text{гидр}} - \frac{18n}{M + 18n} v_{H_2O} - \frac{M}{M + 18n} v_{\text{газ}} \right) T \frac{dP}{dT}, \quad (5.16)$$

где

$$v_{\text{гидр}} = 1/\rho_{\text{гидр}}; \quad v_{H_2O} = 1; \quad v_{\text{газ}} = ZRT/MP.$$

При расчете на один моль гидрата уравнение (5.16) полностью совпадает с (5.8), т. е. тем самым, исходя из общего термодинамического рассмотрения, нами доказана применимость уравнения Клапейрона — Клаузиуса (5.2) к многокомпонентным трехфазным гидратным системам [160].

Теплоту гидратообразования можно рассчитать, используя закон Гесса. Так, С. Ш. Бык и В. И. Фомина [161] предложили разбить процесс образования гидратов на три стадии: 1) испарение воды (или льда); 2) образование метастабильной кристаллической решетки гидрата из молекул воды; 3) образование стабильного гидрата в результате включения молекул газа в полости решетки. Согласно закону Гесса, теплота образования одного моля гидрата имеет вид

$$\Delta H = (-\Delta H_{H_2O} + \Delta H^0)n + \Delta h, \quad (5.17)$$

где ΔH_{H_2O} — теплота испарения воды (льда); ΔH^0 — теплота сублимации, выделяющаяся при образовании метастабильной пустой решетки гидрата I (или II); Δh — теплота включения моля газа в полости гидрата.

Найдем составляющие уравнения (5.17). По табличным данным [162], теплота сублимации льда в тройной точке 51 кДж/моль, а при 0 К — 47,32 кДж/моль. Зависимость теплоты испарения воды от температуры приведена ниже:

T, K	273	289	297,5
ΔH_{H_2O} , кДж/моль	44,93	44,23	43,89

Теплоту образования метастабильной пустой решетки гидрата из водяного пара можно оценить исходя из энергии водородной связи. Основной вклад в энергию образования решетки гидрата из молекул воды вносят водородные связи, длина которых примерно совпадает с длиной водородной связи льда. Взяв среднее значение величины водородной связи $\sim 24,87$ кДж/моль [162], получим для идеального гидрата I и II структур:

$$\begin{aligned} \Delta H^{0I} &= 24,87 \times 2 \times 5,75 = 286,0 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta H^{0II} &= 24,87 \times 2 \times 17 = 845,61 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Более точно теплоту образования пустой метастабильной решетки можно найти из уравнения Баррера—Стюарта (1.15) и общего термодинамического равенства:

$$d(\Delta\mu) = \Delta SdT - \Delta VdP = \Delta H/T - \Delta VdP. \quad (5.19)$$

Продифференцируем уравнение (1.15) и приравняем его к (5.19):

$$\Delta H = RTf(\theta) + RT^2df(\theta)/dT + T\Delta VdP/dT. \quad (5.20)$$

Так как в пустой метастабильной решетке степени заполнения равны нулю, а следовательно, и $f(\theta) = 0$, то уравнение (5.20) перейдет в уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$\Delta H^0 = T\Delta VdP/dT, \quad (5.21)$$

где ΔV — разность мольных объемов воды в паре и в решетке гидрата; dP/dT — производная на кривой равновесия паров воды с решеткой гидрата.

Давление паров воды над пустой метастабильной решеткой гидрата определяется уравнением [164]

$$\lg P_{H_2O}^0 = A - B \lg T - C/T, \quad (5.22)$$

где константы A , B , C имеют следующие значения:

Структура гидрата	A	B	C
I	-47,7149	-22,09367	84,09853
II	-42,3503	-20,22408	299,8385

Будем считать водяной пар идеальным газом и учтем, что $V_{H_2O}^{(g)} \gg V_{H_2O}^0$. Тогда, подставляя (5.22) в (5.21) с учетом вышесказанного, получим уравнение для теплоты образования пустой метастабильной решетки:

$$\Delta H^0 = R(C - BT). \quad (5.23)$$

Отсюда находим теплоту образования метастабильной пустой решетки гидрата из одного моля воды при 273 К:

$$\Delta H^{0I} = 51,70 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H^{0II} = 51,59 \text{ кДж/моль}.$$

На один моль гидрата соответственно

$$\Delta H^{0I} = 51,70 \cdot 5,75 = 297,27 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H^{0II} = 51,59 \cdot 17 = 877,03 \text{ кДж/моль}.$$

С. Сайто и др. [47] нашли теплоту образования метастабильной пустой решетки гидрата непосредственно из жидкой воды, минуя паровую фазу, используя уравнение Баррера — Стюарта (1.14) и экспериментальные данные по равновесию водного раствора с гидратом метана. По аналогии с разностью энтальпий льда и воды они получили эмпирическое уравнение для теплоты перехода воды из водного раствора в пустую метастабильную решетку гидрата:

$$\Delta H' = -\Delta H_{H_2O} + \Delta H^{0I} = 69,81 \exp(0,016T). \quad (5.24)$$

Для сравнения приведем уравнение Бриджмена для льда [47]:

$$\Delta H = 71,48 \exp(0,0162T). \quad (5.25)$$

Из уравнений (5.24) и (5.25) следует, что при 273 К теплота перехода моля воды в пустую метастабильную решетку равна 5,25 кДж/моль, теплота перехода моля воды в лед — 5,98 кДж/моль.

Аналогично определяли теплоту образования метастабильной пустой решетки из жидкой воды в растворе А. Г. Малышев и др. [165]:

$$\Delta H' = -\Delta H_{H_2O} + \Delta H^0 = -4,18BT \exp(A - BT), \quad (5.26)$$

где коэффициенты A и B приведены ниже.

Структура гидрата	A	B
I	-2,3616	0,02739
II	-2,3215	0,02916

Расчеты по уравнению (5.26) дают следующие значения теплоты при 273 К: $\Delta H^{I} = 5,22$, $\Delta H^{II} = 9,36$ кДж/моль.

Зная функцию распределения включенной молекулы газа в полости газового гидрата (1.26), можно найти свободную энергию $F = -kT \ln Z$, внутреннюю энергию и энтальпию включенного газа

$$E_M = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} kT + \alpha kT \left\{ \beta^4 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) - 2\beta^2 \left(1 + \frac{g_m}{g} \right) \right\} + E_0, \quad (5.27)$$

$$H_M = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_T = \frac{5}{2} kT + \alpha kT \left\{ 5\beta^4 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) - 6\beta^2 \left(1 + \frac{g_m}{g} \right) \right\} + E_0. \quad (5.28)$$

Здесь обозначения те же, что и в (1.26).

Если гидратообразующий газ, находящийся в равновесии с газовым гидратом, считать идеальным, то легко получить энергию и теплоту включения газа в полости гидрата:

$$\Delta E_{\text{вкл}} = \alpha kT \left[\beta^4 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) - 2\beta^2 \left(1 + \frac{g_m}{g} \right) \right], \quad (5.29)$$

$$\Delta h = \alpha kT \left[5\beta^4 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) - 6\beta^2 \left(1 + \frac{g_m}{g} \right) \right]. \quad (5.30)$$

Р. Баррер и В. Стюарт [32] теплоту включения определяли из уравнения

$$\Delta h = \Delta E_{\text{вкл}} + P\Delta V \approx \Delta E_{\text{вкл}} - RT, \quad (5.31)$$

где $\Delta E_{\text{вкл}}$ задается уравнением (5.29).

Таблица 5.4. Теплота гидратообразования ΔH (кДж/моль), рассчитанная по уравнению (5.33) [47]

T, K	Метан	Аргон	Азот
289,0	57,6	49,1	47,5
294,4	60,6	51,5	47,5
297,5	62,4	52,6	48,7
300,3	63,6	53,6	49,8
302,3	64,8	54,5	50,5

Таблица 5.5. Теплота гидратообразования ΔH (кДж/моль), рассчитанная по уравнению (5.34)

T, K	Метан	Этан	Пропан
273,1	59,4	61,9	137
275,1	—	—	149
277,5	—	63,5	—
278,1	—	—	162
282,5	—	69,1	—
289,1	69,5	—	—
297,5	78,3	—	—

Р. Баррер и Д. Ружичка [33] находили теплоту включения аналогично:

$$\Delta h = H_M^{(1)} - H_M^{(3)} = E_M^{(1)} + PV_M^{(1)} - H_M^{(3)} \approx E_M^{(1)} - H_M^{(3)} = \psi(0) + 3RT - \frac{5}{2}RT = \psi(0) + \frac{RT}{2}, \quad (5.32)$$

где $\psi(0)$ — энергия в центре полости, определяемая уравнением (1.22) или (1.24).

В работе [166] уравнение (5.32) переписано с учетом нулевой энергии.

Объединив все составляющие (5.17), запишем уравнение для определения теплоты гидратообразования. Таким образом, получено уравнение, предложенное в [47]:

$$\Delta H = nN_A \sum \frac{N_i \theta_i}{(N_1 + N_2) n_0} \left[\beta^4 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) - 2\beta^2 \left(1 + \frac{g_e}{g} \right) \right] + P\Delta V - 69,81 \exp 0,016T. \quad (5.33)$$

Расчеты теплоты, проведенные С. Сайто и др. [47], представлены в табл. 5.4.

Аналогичное уравнение предложили А. Г. Малышев и др. [165]:

$$\Delta H = \Delta H' + \sum \frac{N_1 \theta_{ij}}{(N_1 + N_2) n_0} \Delta h_{ij}, \quad (5.34)$$

где $\Delta H'$ — теплота перехода моля воды в гидрат, определяемая уравнением (5.26). Уравнение (5.34) авторы [165] преобразовали к виду

$$\Delta H = \exp(A + BT), \quad (5.35)$$

где коэффициенты A и B приведены ниже:

Газ	A	B
Метан	4,259734	0,018894
Этан	4,337341	0,019031
Пропан	5,81524	0,01712
Этилен	4,686301	0,01901
Углекислый газ	4,526775	0,015325

Расчеты теплоты гидратообразования, осуществленные А. Г. Малышевым и др. по уравнению (5.34), даны в табл. 5.5.

Найдем характер температурной зависимости теплоты гидратообразования. Для энтальпии можно записать известные термодинамические соотношения:

$$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = c_P + V(1 - \beta T) \frac{dP}{dT}. \quad (5.36)$$

Так как $V = V_0[1 + \beta(T - 273,15)]$, то, пренебрегая членами $\sim \beta^2$, получим

$$\frac{dH}{dT} = c_P + V_0(1 - 273,15\beta) \frac{dP}{dT}. \quad (5.37)$$

По определению, $\Delta H = H_{\text{гидр}} - H_{\text{H}_2\text{O}} - H_M$, поэтому для теплоты гидратообразования запишем уравнение

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta c_P + \Delta[V_0(1 - 273,15\beta)] \frac{dP}{dT}. \quad (5.38)$$

При расчетах коэффициент теплового расширения α принимался равным для воды $\sim 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [163], для газа $\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [120]. Экспериментальные значения коэффициента теплового расширения известны только для гидрата хлора [79] и гидрата окиси этилена [116]: $\sim 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Расчет по уравнению (5.38) показывает, что теплота образования гидрата хлора увеличивается с ростом температуры. Отметим, что аналогичный рост ΔH с температурой наблюдается у льда (см. формулу (5.25), а также приведенные ниже данные [89]):

T, K	253	263	273
$\Delta H, 10^5 \text{ Дж/кг}$	2,89	3,12	3,34

Анализируя предложенные уравнения для расчета теплоты гидратообразования, можно заметить, что все методы дают совпадающие значения при 273 К. Так, для гидрата метана разброс значений теплоты при 273 К не превышает 4,5%. С увеличением температуры начинаются количественные и качественные различия.

По виду температурной зависимости теплоты гидратообразования из ряда изложенных методик выпадает уравнение (5.12), расчеты по которому приводят к изменению знака теплоты гидратообразования. Расчеты теплоты гидратообразования, основанные на уравнении (5.17), тоже не могут быть признаны удовлетворительными, так как дают большой разброс значений в зависимости от выбора составляющих членов уравнения (5.17). Выбор из этих составляющих весьма произволен. Расчеты теплоты гидратообразования по уравнениям (5.10), (5.12), (5.33), (5.34) громоздки и осложняются тем, что неизвестны в достаточных диапазонах необходимые параметры.

Наиболее удобен и теоретически обоснован метод расчета, использующий уравнение Клапейрона — Клаузиуса.

5.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ И ТЕПЛОТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Экспериментальных исследований теплоты разложения почти не проводилось, так как это связано со значительными трудностями. Необходимо точно знать количество веществ, участвующих в реакции, и их состав, точно фиксировать начало и конец реакции, принять все меры, чтобы измеряемое количество тепла относилось к исследуемой реакции. Трудности возрастают при нахождении теплоты образования нестехиометрических соединений, когда плохо фиксируются начало и конец реакции и трудно определить состав полученных соединений, поскольку они нестабильны (состав исследуемого образца может изменяться во время опыта с изменением температуры и давления). Сложность представляет и получение однородных образцов без макроскопических дефектов (включений пузырьков газа, воды и т. д.).

В прошлом веке экспериментально определяли теплоту образования гидратов П. Вилар и Р. Форкран. П. Вилар изучал теплоту образования гидратов двуокиси углерода и закиси азота [27] и для обоих гидратов получил величину 63 кДж/моль. Р. Форкран исследовал теплоту разложения гидрата $\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ и получил величину 196 кДж/моль [27]. Однако М. Штакельберг [27] показал, что результаты Форкрана ошибочны, так как образцы гидрата в его опытах содержали избыток воды.

В. Б. Нагаев и др. [12] калориметрически определяли теплоту образования двуокиси углерода и нашли, что значение теплоты гидратообразования уменьшается от 57,98 кДж/моль при 281 К до 53,1 кДж/моль при 279 К, причем уменьшение величины теплоты лежит в пределах ошибки измерений 7%. Если и можно говорить о тенденции теплоты образования гидрата двуокиси углерода к уменьшению с ростом температуры, то считать это экспериментальным подтверждением уравнения (5.12) нельзя, поскольку такое же уменьшение предсказывает уравнение (5.8), причем в последнем случае получается более близкое численное совпадение экспериментальных и расчетных результатов.

Таким образом, необходимость дальнейшего экспериментального исследования теплоты гидратообразования (разложения) очевидна. В настоящей работе экспериментально определяли теплоту разложения гидрата природного газа, состав которого приведен в гл. 3, в диапазоне температур 273—293 К и давлений 1—14 МПа [167]. Теплоту разложения изучали на экспериментальной установке, описанной в гл. 2. Измерительная ячейка (см. рис. 2.2) представляла собой адиабатический калориметр, поэтому формула для расчета теплоты разложения имеет вид

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{фп}}}{m} = \frac{2\pi q_c r_c (\Delta\tau)_{\text{фп}}}{m} \quad (5.39)$$

Эксперименты проводили следующим образом. Образец газового гидрата нагревали постоянным током ~ 60 мА в адиабатиче-

ских условиях и записывали температуру, измеряемую термопарой на боковой поверхности образца, на диаграммной ленте потенциометра КСП-4. Типичная термограмма разложения газового гидрата представлена на рис. 5.1. Если в образце был лед, не перешедший в гидрат, то при 273,15 К на диаграммной ленте появлялось плато, отвечающее фазовому переходу воды. Такие опыты отбра-

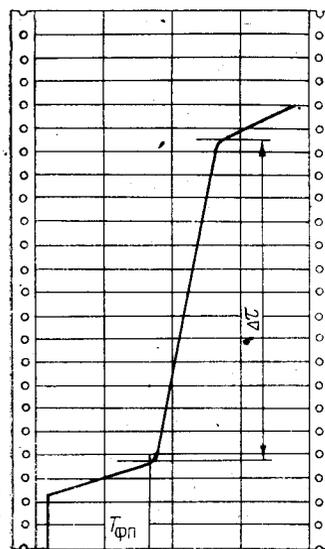


Рис. 5.1. Термограмма плавления газового гидрата.

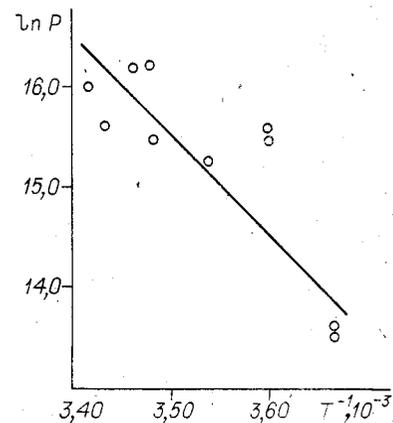


Рис. 5.2. Зависимость $\ln P$ от $1/T$ на кривой фазового равновесия газовых гидратов.

ковывались. В точке фазового перехода гидрата прямая температурного нагрева изгибалась и выходила на плато, и во время фазового перехода температура на боковой поверхности образца росла медленно. Фазовый переход шел в течение нескольких часов. Для расчета теплоты разложения гидрата в процессе опыта находили ток, протекающий по нагревателю образца, и время фазового перехода по диаграммной ленте потенциометра КСП-4.

Перед началом экспериментов проводили тарировочные опыты по определению теплоемкости пустых (без образцов) измерительных ячеек.

При расчете теплоты разложения гидрата следует иметь в виду, что оттаивание гидрата идет послойно, причем гидрат диссоциирует на газ и воду, которые нагреваются, а граница раздела фаз гидрат — вода продвигается к оси образца. Для расчета теплоты плавления гидрата необходимо учесть теплоемкость измерительной ячейки и количество тепла, идущего на нагрев воды, полученной при разложении гидрата и газа в измерительной ячейке. Так как по закону Гесса результат реакции не зависит от пути перехода, то нагрев гидрата можно представить как фазовый переход всей массы гидрата при температуре фазового перехода, а за-

тем нагрев ячейки и всей массы воды и газа от температуры фазового перехода до конечной среднеобъемной температуры воды, соответствующей концу фазового перехода. Запишем расчетные формулы:

$$\Delta H = \frac{I^2 R (\Delta \tau)_{\text{фп}} - C_{\text{яч}} (\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}}) - C_{\text{H}_2\text{O}^m \text{H}_2\text{O}} (\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}}) - C_{\text{газ}} m_{\text{газ}} (\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}})}{m} \quad (5.40)$$

Количество тепла, снимаемое с нагревателя за время фазового перехода, равно $\sim 3 \cdot 10^4$ Дж, теплоемкость ячейки ~ 20 Дж/К, масса гидрата ~ 40 г. Температура поверхности за время фазового перехода повышается примерно на 10 К. Тогда, поправка на нагрев составит 0,6, на нагрев воды $\sim 5\%$.

Относительная ошибка определения теплоты плавления гидрата будет состоять из ошибок определения тока нагрева, сопротивления нагревателя, времени плавления, массы гидрата, температуры воды, которую она приобретает к концу плавления гидрата:

$$\epsilon_{\Delta H} = \sqrt{\frac{(2\Delta i)^2 \left(i - \frac{cm(\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}})}{iR\tau} \right)^2 + (\Delta R)^2 \left(R - \frac{cm(\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}})}{iR} \right)^2}{(\Delta \tau)^2 \left(\tau - \frac{cm(\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}})}{i^2 R} \right)^2 + (\Delta m)^2 \left(m - \frac{cm(\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}})}{i^2 R\tau} \right)^2 + (\Delta(\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}}))^2 \left((\bar{T}_{\text{к}} - T_{\text{фп}}) - \frac{i^2 R\tau}{cm} \right)^2}} \cdot 100\% \approx 5\% \quad (5.41)$$

Методика определения теплоты разложения газовых гидратов проверялась на образцах льда и снега [87, 89]. Общепринятым значением теплоты плавления льда при 273,15 К является $\Delta H = (3,3398 \pm 0,0021) \cdot 10^5$ Дж/кг [89]. Расхождение между табличными и нашими экспериментальными данными для теплоты плавления льда не превышает 5%.

Экспериментальные значения теплоты разложения гидратов природного газа приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Теплота разложения гидратов природного газа

T, К	P, МПа	$\Delta H_{\text{расч}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{расч}}$, кДж/кг	$\Delta H_{\text{эксп}}$, кДж/кг
273	1,1	80,8	541	517
278	2,2	78,5	539	500
283	4,1	75,7	545	519
286	5,9	72,9	537	540
288	7,6	71,3	529	526
289	8,5	70,4	522	530
293	14,0	67,8	518	522

По термограмме плавления при одновременной записи изменения давления газа в камере находили точки кривой фазового равновесия (см. рис. 3.1). Там же для сравнения приведена расчетная кривая фазового равновесия. На рис. 5.2 эта зависимость изображена в координатах $\ln P - (1/T)$.

Теплоту разложения гидрата природного газа рассчитывали по уравнению (5.9). Как видно из рис. 5.2, наклон равновесной кривой в координатах $\ln P - (1/T)$ постоянен. Поэтому температурная зависимость теплоты разложения будет определяться только поведением коэффициента сжимаемости Z. Коэффициент сжимаемости природного газа рассчитывали по уравнению Берто [168, 169]

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \frac{\pi}{\tau} \left(1 - \frac{6}{\tau^2} \right) \quad (5.42)$$

и Латонова—Гуревича [168, 169]

$$Z = (0,4 \lg \pi + 0,73)^{\pi} + 0,1\pi, \quad (5.43)$$

где $\pi = P/P_{\text{кр}}$, $\tau = T/T_{\text{кр}}$.

Псевдокритические параметры для природного газа получали по эмпирическим зависимостям Хенкинсона [170]:

$$P_{\text{кр}} = (49,889 - 4,128\rho_{\text{г.отн}}) \cdot 10^5, \text{ Па}; \quad (5.44)$$

$$T_{\text{кр}} = 94,534 + 170,747\rho_{\text{г.отн}}, \text{ К}. \quad (5.45)$$

Рассчитанные по (5.42)–(5.45) значения Z приведены в табл. 5.7, а значения мольной теплоты разложения гидрата природного газа по формуле (5.9) — в табл. 5.6. Для расчета удельной теплоты разложения гидрата природного газа необходимо знать

Таблица 5.7. Коэффициент сжимаемости природного газа, состав и средний молекулярный вес газа в гидратной фазе, состав и мольный вес гидрата природного газа

Температура, К	273	278	283	286	288	289	293
Давление, Па	11,1	21,7	40,7	59,4	75,8	85,0	136,4
Коэффициент сжимаемости	0,97	0,94	0,91	0,88	0,86	0,85	0,81
Состав газа в гидратной фазе, % (об.)							
CH ₄	52,5	62,1	64,14	65,02	65,51	65,73	66,66
C ₂ H ₆	2,79	2,36	2,35	2,39	2,42	2,43	2,49
C ₃ H ₈	39,1	29,73	27,57	26,62	26,08	25,82	24,77
изо-C ₄ H ₁₀	2,22	1,69	1,56	1,50	1,47	1,45	1,39
O ₂	3,19	3,96	4,17	4,26	4,32	4,34	4,45
N ₂	0,16	0,20	0,21	0,22	0,23	0,23	0,23
Средний молекулярный вес газа в гидр. фазе, M	28,87	26,07	25,45	25,18	25,03	24,96	24,66
Число молей воды на один моль газа в гидрате, n	6,7	6,6	6,3	6,2	6,1	6,1	5,95
Молекулярный вес гидрата	149,5	145,7	138,8	135,9	134,9	134,8	130,9

его мольный вес. При переходе части газа в гидрат состав газа в гидратной фазе меняется и рассчитывается по уравнению (1.30). Состав и средний молекулярный вес газа в гидратной фазе представлены в табл. 5.7. Число молей воды n , приходящихся на один моль газа в гидрате, определяли по уравнению (1.28). Рассчитанная удельная теплота разложения гидрата природного газа приведена в табл. 5.6.

Как следует из табл. 5.6, изменение экспериментально определенной теплоты разложения гидрата природного газа в диапазоне температур 273—293 К в зависимости от температуры проследить трудно. Статистический разброс значений теплоты разложения в этом диапазоне температур при доверительной вероятности 0,95 составляет ~2,0%. С учетом инструментальной ошибки относительная ошибка измерения теплоты разложения гидратов природного газа может достигнуть 7%. Рассчитанное по уравнению (5.9) изменение теплоты разложения гидрата природного газа в указанном диапазоне температур не превышает 5%, т. е. лежит в пределах ошибки измерений. Отличие рассчитанных значений теплоты разложения гидратов природного газа от экспериментальных в среднем составляет ~3%.

Таким образом, сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений теплоты дает возможность рекомендовать уравнение Клапейрона — Клаузиуса для расчета теплоты разложения гидратов природного газа, которая составит 520—540 кДж/кг.

ГЛАВА 6

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

6.1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Изучение кинетики гидратообразования представляет значительный не только теоретический, но и прикладной интерес, так как знание скорости образования газовых гидратов необходимо при проектировании технологических установок, связанных с использованием газовых гидратов, при определении времени образования гидратных пробок в газопроводах, скважинах и т. д. Однако работ, посвященных исследованию кинетики гидратообразования, мало; их обзор можно найти в [2, 4, 10]. В подавляющем большинстве они рассматривают случай образования гидратов из воды. Так, кинетику кристаллизации гидрата тетрагидрофурана исследовал К. Пиндер [171], двойных гидратов бензола, циклогексана и тиофена с сероводородом — Д. Ю. Ступин и В. Н. Воробьев

[172]. Кинетику образования в водных растворах NaCl различной концентрации применительно к опреснению морской воды изучали многие авторы: Л. Ф. Смирнов [173] исследовал кинетику образования гидрата Ф12, С. Сайто и К. Саданага [174] — гидрата Ф21, Ж. Роукс [175] — гидрата Ф31, Д. Пэнгборн [176] — гидрата бромистого этила, В. И. Костюк [177] — гидрата хлора, В. Кнокс и др. [178] — гидрата пропана.

Кинетикой образования гидрата природного газа из воды занимались Ф. А. Требин и др. [179], Ю. Ф. Макогон [45], Э. В. Маленко [180].

Первым экспериментальным исследованием кинетики гидратообразования, в котором изучалось влияние различных факторов на скорость гидратообразования пропана при опреснении морской воды, была работа В. Кнокса и др. [178]. Процесс гидратообразования разбивался на два этапа: образование зародышей и рост кристаллов. Одним из факторов, влияющих на гидратообразование, авторы [178] считали термодвижущую силу, которую они определяли как разность между равновесной температурой гидратообразования и температурой системы. Они отметили также, что скорость гидратообразования зависит от интенсивности перемешивания и общей площади контакта. Д. Ю. Ступин и В. Н. Воробьев [172] показали, что скорость образования гидратов линейно зависит от времени. С увеличением давления, степени переохлаждения скорость гидратообразования увеличивается, а с увеличением температуры уменьшается. Гидратообразователь с большей растворимостью дает большую скорость роста. Большая скорость выращивания клатрата приводит к меньшим степеням заполнения полостей и меньшей его устойчивости.

Скорость реакции при образовании гидрата фреона Ф31 из водного раствора NaCl определял Ж. Роукс [175]. Он изучал влияния концентрации гидратообразователя, наличия солей, скорости перемешивания и термодвижущей силы на процесс гидратообразования. Оказалось, что концентрация фреона влияет на скорость реакции лишь в том случае, когда его объем составлял менее 3% от общего объема системы. Ж. Роукс обнаружил, что присутствие в растворе соли (~5%) приводит к уменьшению скорости реакции. Так, увеличение концентрации соли в растворе на 0,08% снижает скорость гидратообразования примерно на 25%. Это влияние становится пренебрежительно малым при увеличении скорости перемешивания. Скорость реакции возрастает с увеличением скорости перемешивания до некоторого предела, после чего остается постоянной. Скорость образования гидрата Ф31 (переходная структура) оказалась в 6—10 раз выше, чем гидратов фреона Ф12 (II структура) и пропана при той же скорости перемешивания. Кроме того, скорость образования гидратов I структуры более чем в пять раз превышает скорость образования гидратов II структуры. В работах Э. В. Маленко и др. [181, 182] также указывается, что скорость кристаллизации гидратов I структуры более чем в три раза превышает скорость кристаллизации гидратов II структуры.

Ж. Роукс [175] отмечал, что на гидратообразование существенное влияние оказывают процессы тепло- и массопереноса. Аналогичные результаты получил Д. Дэвидсон [38]: если газ нерастворим в воде, то определяющей является массопередача, если же гидратообразователь хорошо растворяется в воде — процесс теплопередачи.

Ф. Г. Тренин и др. [179] изучали кинетику гидратообразования природных газов для изохорных и изобарных процессов. В первом случае опыты проводили с метаном, чистота которого составляла 99,5% (по объему). За течением процесса следили по изменению температуры и давления. Интенсивность гидратообразования зависела от работы мешалки. При прекращении перемешивания на контакте газ—вода образовывалась пленка гидрата, замедляющая процесс. Это замедление авторы объясняют выделением тепла при образовании гидрата. Во втором случае (изобарный процесс) опыты проводили с природным газом следующего состава: $N_2 = 1,5$; $CO_2 = 0,10$; $CH_4 = 97,68$; $C_2H_6 = 0,38$; $C_3H_8 = 0,25$; $C_4H_{10} = 0,08$; $C_5H_{12} = 0,01$. Процесс контролировали по количеству газа, переходящего в гидрат, и по указателю измерительного пресса, а также по замерам объемов газа, вышедшего при разложении гидрата. Отмечено, что процесс гидратообразования состоит из двух стадий. Первый этап — образование кристаллической решетки гидрата, когда газонасыщенность воды достигает 30—40%, скорость перехода составляет $23 \text{ см}^3/\text{мин}$; второй — насыщение свободных полостей в кристаллической решетке, при этом скорость перехода снижается до $5 \text{ см}^3/\text{мин}$. Газонасыщенность выходит на плато по истечении 9 ч. В этой же работе исследовано влияние давления и температуры на интенсивность образования гидратов природного газа. Найдено, что скорость гидратообразования возрастает с увеличением давления и с понижением температуры.

Ю. Ф. Макогон [45] изучал влияние целого ряда факторов на кинетику образования газовых гидратов. В частности, он показал, что зависимость скорости образования центров кристаллизации гидрата метана на поверхности свободной воды от степени переохлаждения и давления имеет максимум. Ю. Ф. Макогон объясняет этот максимум повышением вязкости воды и затруднением проникновения молекул газа в кластерные ячейки. Он также отмечает, что скорость образования зародышей с увеличением молекулярного веса гидратообразователя повышается.

Выше рассмотрены работы по исследованию кинетики образования гидратов из жидкой воды. Кинетика образования гидратов из льда изучалась только Р. Баррером и сотрудниками [35, 36]. Р. Баррер и Д. Ружичка [35] экспериментально определяли скорость образования двойных гидратов хлороформа с Ar, Kr, Xe или CH_4 и двойных гидратов тетрагидрофурана с теми же газами при 195 и 273 К. Они проводили исследования зависимости скорости роста кристаллов от давления и интенсивности перемешивания. Для двойных гидратов при перемешивании скорость роста

кристаллов — линейная функция времени, без перемешивания — параболическая. Параболический характер объясняется тем, что по мере роста слоя гидрата затрудняется доступ газа к поверхности льда, что ограничивает реакцию. Р. Баррер и А. Эйдж [36] провели аналогичные исследования, но при более низких температурах (до 90 К).

Сведений об исследовании кинетики образования и разложения гидратов природного газа в дисперсных средах в литературе не имеется.

6.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Экспериментальное исследование кинетики гидратообразования весьма сложно. Трудно контролировать как уменьшение концентрации реагирующих веществ, особенно в случае жидкого летучего гидратообразователя, так и возрастание массы гидрата. Все приведенные выше кинетические исследования гидратообразования основаны на измерении расхода газа-гидратообразователя во времени. А. А. Краснов и Б. В. Клименок для исследования кинетики гидратообразования предложили метод изохрон [183]. Он основан на измерении массы гидрата, образующегося (через одинаковые промежутки времени) при постоянных P и T , при изменении массы добавляемых веществ. Но этот метод пригоден только при активировании процесса некоторыми органическими соединениями, в частности низшими спиртами.

В настоящей работе для изучения кинетики гидратообразования применяли метод измерения теплопроводности [184]. Для экспериментов использовали природный газ, состав которого приведен в гл. 3. Для экспериментального исследования кинетики образования гидратов природного газа в свободном объеме лед, приготовленный замораживанием дистиллированной воды, засыпали в чашечку мельницы, заливали жидким азотом и перемалывали в ледяную пыль. Для определения размеров полученных ледяных кристалликов ледяная пыль просеивалась через охлажденные сита. Размеры ледяных частиц лежали в пределах $0,2 \div 0,4 \text{ мм}$. Полученную ледяную пыль засыпали в измерительную ячейку и при температуре 260 К измеряли ее теплофизические свойства. Затем подавали в камеру природный газ под давлением 5 МПа и следили за изменением теплофизических свойств образца со временем. Температуру во время экспериментов поддерживали постоянной и равной 260 К.

Результаты измерений представлены на рис. 6.1. Время перехода в гидрат природного газа на засыпке льда с размерами $0,2 \div 0,4 \text{ мм}$ при температуре 260 К и давлении 5 МПа равно $5 \cdot 10^5 \text{ с}$.

На участке от начала образования гидрата до выхода на плато эффективная полная теплоемкость образца описывается квадратичной функцией времени:

$$C_{эф} = 8,3 \cdot 10^{-5} \sqrt{36 \cdot 10^{10} - (\tau - 6 \cdot 10^5)^2} + 68,5, \text{ Дж/К. (6.1)}$$

Иначе ее можно записать в виде

$$C_{эф} = c_{гидр} \cdot m_{гидр} + c_{лед}(m_{об} - m_{гидр}), \quad (6.2)$$

где $c_{лед}$, $c_{гидр}$ — удельные теплоемкости льда и гидрата; $m_{об}$, $m_{гидр}$ — массы образца и гидрата соответственно.

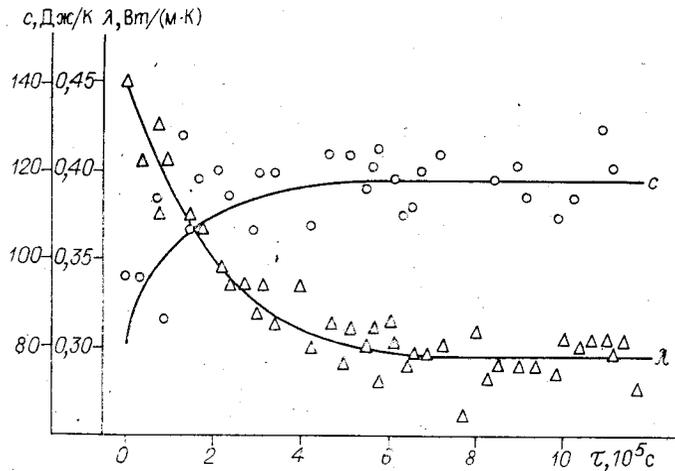


Рис. 6.1. Зависимость полной теплоемкости (C) и коэффициента теплопроводности (λ) образца от времени.

Из (6.1) и (6.2) можно определить скорость образования гидрата:

$$\frac{dm_{гидр}}{d\tau} = \frac{1}{c_{гидр} - c_{лед}} \frac{dC_{эф}}{d\tau} = - \frac{8,3 \cdot 10^{-5} (\tau - 6 \cdot 10^5)}{36 \cdot 10^{10} - (\tau - 6 \cdot 10^5)^2}, \text{ кг/с. (6.3)}$$

Механизм образования гидратов до настоящего времени еще не изучен. Можно предположить следующую схему: на поверхности льда в присутствии газа возникают зародыши гидратов. Так как давление паров воды над гидратом меньше, чем надо льдом [164], то ледяные кристаллики начнут сублимироваться, а пары воды диффундировать к образовавшемуся гидрату, конденсируясь на нем и образуя следующий слой гидрата, пока весь лед не испарится и не перейдет в гидрат. Возможна и другая схема. На поверхности льда в присутствии газа появляются зародыши гидратов. Затем через образовавшийся слой гидрата к поверхности льда будет диффундировать газ, образуя новый слой гидрата, и т. д. В этом случае кинетика гидратообразования будет определяться скоростью диффузии газа через гидрат и отвода тепла через образец.

Коэффициенты диффузии газа в гидрате неизвестны. Предполагая, что коэффициент диффузии газа в гидрате по порядку совпадает с его значением для молекулярной диффузии газов в твер-

дых телах, в частности в цеолитах, примем его равным $\sim 10^{-14}$ м²/с [40]. Коэффициент температуропроводности гидратов $\sim 10^{-6}$ м²/с. Сравнивая их значения, видим, что теплообменом по сравнению с диффузией можно пренебречь.

Рассмотрим диффузионную задачу образования гидратов из природного газа и ледяного шарика. Пусть ледяной шарик радиуса r_0 с однородной температурой T , меньшей температуры образования гидрата, находится в газовой среде. Математическая задача ставится так: найти скорость движения границы гидратообразования $\xi(\tau)$ из соотношений

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial X}{\partial r} \right), \quad (6.4)$$

$$X(r, 0) = 0, \quad (6.5)$$

$$X(\xi, \tau) = X_{\phi} = \frac{M_r}{M_r + nM_{H_2O}}, \quad (6.6)$$

$$X(r_0, \tau) = 1, \quad (6.7)$$

$$D \left(\frac{dX}{dr} \right)_{r=\xi} = X_{\phi} \frac{d\xi}{d\tau}, \quad (6.8)$$

где X — концентрация газа; D — коэффициент диффузии газа в гидрате; M_r , M_{H_2O} — молярные веса гидратообразователя и воды; r — текущий радиус; ξ — толщина образовавшегося гидратного слоя.

Решение уравнения (6.4) будем искать в виде

$$X(r, \tau) = a(\tau) \frac{1}{r} + b. \quad (6.9)$$

Используя граничные условия (6.6) и (6.7), находим:

$$a = (X_{\phi} - 1) \left/ \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{r_0} \right) \right., \quad (6.10)$$

$$b = 1 - (X_{\phi} - 1) \left/ \left(\frac{r_0}{\xi} - 1 \right) \right.. \quad (6.11)$$

Тогда распределение концентрации газа в гидратной пленке запишется так:

$$X(r, \tau) = 1 + (X_{\phi} - 1) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \left/ \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{r_0} \right) \right.. \quad (6.12)$$

Из условия (6.8) получим дифференциальное уравнение

$$\xi \left(1 - \frac{\xi}{r_0} \right) \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1 - X_{\phi}}{X_{\phi}} D \quad (6.13)$$

с начальным условием

$$\xi(0) = 0, \quad (6.14)$$

решение которого

$$\frac{\sigma_2^2}{2} - \frac{\sigma_0^2}{3r_0} = D \frac{1 - X_\phi}{X_\phi} \tau_1^2 \quad (6.15)$$

Определим время $\tau_{\text{обр}}$, за которое шарик полностью перейдет в гидрат. При этом $\xi = r_0$:

$$\tau_{\text{обр}} = \frac{r_0^2}{6D} \cdot \frac{X_\phi}{1 - X_\phi} \quad (6.16)$$

Расчет по формуле (6.16) дает время перехода в гидрат $\sim 10^5$ с, что качественно совпадает с экспериментом.

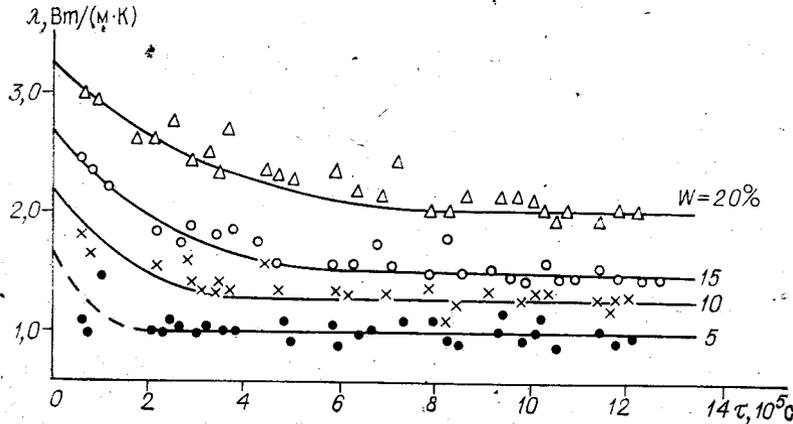


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента теплопроводности образца от времени.
1 — при влажности 5%; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20%.

В работах [35, 36] время перехода в гидрат было на порядок меньше, чем в настоящих экспериментах. К сожалению, авторы [35, 36] не указали толщину пленки, из которой получали гидраты. Но так как навеска воды в их экспериментах была 0,1 г, можно предположить, что толщина пленки льда, полученного замораживанием этой воды, была порядка $\sim 0,01$ мм. Тогда время перехода в гидрат из работы [35] совпадает с рассчитанным по уравнению (6.16).

Для исследования кинетики образования газовых гидратов в дисперсных средах использовали кварцевый песок фракции 0,15 ÷ 0,20 мм заданной влажности, которым наполняли измерительную ячейку, замораживали при 260 К и определяли его теплофизические

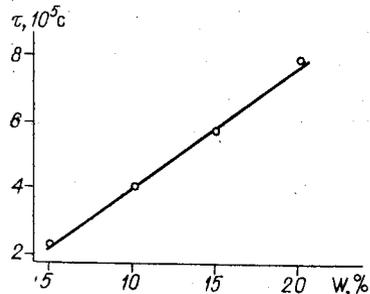


Рис. 6.3. Зависимость времени разложения гидратов в дисперсных средах от исходной влажности образца.

свойства. Затем в камеру подавали природный газ под давлением 5 МПа и следили за изменением теплофизических свойств образца во времени. Температуру в течение экспериментов поддерживали постоянной и равной 260 К.

Результаты экспериментов приведены на рис. 6.2. Время перехода в гидрат природного газа в песке фракции 0,15 ÷ 0,20 мм при влажности 5—20%, температуре 260 К и давлении 5 МПа составило (2 ÷ 8) 10^5 с. Оно линейно зависит от влажности (рис. 6.3) и описывается уравнением

$$\tau_{\text{обр}} = 3,8 \cdot 10^4 W + 3 \cdot 10^4, \quad (6.17)$$

где W — влажность образца (в процентах).

При переходе в гидрат в мерзлом песке толщина слоя льда зависит от влажности. Увеличение влажности приводит к увеличению слоя льда и, следовательно, к увеличению времени перехода в гидрат.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Эксперименты по определению состава гидратов природного газа проводились следующим образом: полученные гидраты природного газа, состав которого приведен в гл. 3, нагревали постоянным тепловым потоком 50—100 Вт/м² и следили за повышением давления в камере во времени. По повышению давления газа в каме-

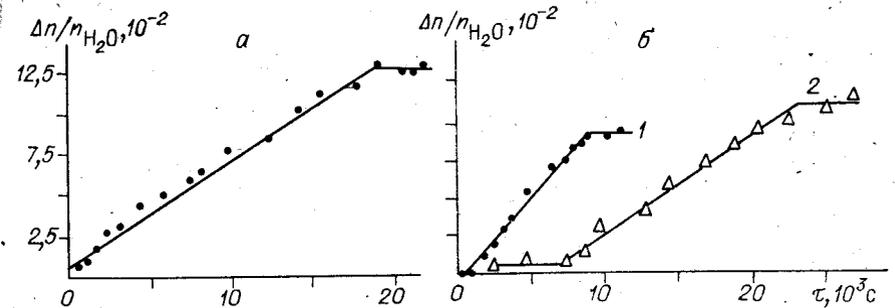


Рис. 6.4. Зависимость количества выделяющегося газа при разложении гидрата в свободном объеме от времени (а) и в дисперсных средах (б).
1 — при плотности теплового потока 130; 2 — 50 Вт/м².

ре рассчитывали количество молей газа, выделявшихся по мере разложения гидрата:

$$\Delta n_\tau = \frac{V}{ZR} \left(\frac{P_\tau}{T_\tau} - \frac{P_0}{T_0} \right), \quad (6.18)$$

где V — объем камеры, свободный для газа.

Это количество молей газа относили к количеству молей воды в гидрате. Массу воды в гидрате находили после полного разложения гидрата, она составляла 30—40 г. Для гидратов в дисперсных средах массу воды определяли по влажности образца. Влажность образцов в экспериментах 5, 10, 15, 20%, вес сухого образца ~100 г.

Результаты экспериментов приведены на рис. 6.4. По оси ординат отложено отношение количества выделяющегося из гидрата газа к количеству воды в гидратах (в молях). Выход графика на плато определяет полное время разложения гидрата, при этом отношение $\Delta n_{\text{г}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ принимает максимальное значение. Обратная величина данного отношения $n_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta n_{\text{г}}$ характеризует состав гидрата, т. е. число молей воды, приходящихся на один моль газа в гидрате. В наших экспериментах состав гидрата природного газа $M \cdot (8 \div 10)\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. Г., Макогон Ю. Ф., Требин Ф. Г. и др. Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи.— В кн.: Сборник открытий СССР, 1968. М.: ЦНИИПИ, 1970.
2. Механика образования гидратов в газовых потоках/Бондарев Э. А., Бабе Г. Д., Гройсман А. Г., Каниболотский М. А. Новосибирск: Наука, 1976. 158 с.
3. Царев В. П. Особенности формирования, методы поиска и разработки скопленений углеводородов в условиях вечной мерзлоты. Якутск, 1976. 216 с.
4. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
5. Дегтярев Б. В., Бухгалтер Э. Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных районах. М.: Недра, 1976. 198 с.
6. Кортаев Ю. П., Кулиев А. М., Мусаев Р. М. Борьба с гидратами при транспорте природных газов. М.: Недра, 1976. 198 с.
7. Бабе Г. Д., Бондарев Э. А., Гройсман А. Г., Каниболотский М. А. Образование гидратов при движении газа в трубах.— Инженерно-физический журнал, 1973, т. 25, № 1, с. 94—98.
8. Гухман Л. М. Подготовка газа северных газовых месторождений к дальнему транспорту. Л.: Недра, 1980. 161 с.
9. Черский Н. В., Царев В. П., Саввин А. З. и др. Некоторые новые направления изучения физико-химических особенностей систем вода — газ — гидрат и использования газовых гидратов.— В кн.: Поиск и оценка ресурсов газа в газогидратных залежах. Якутск, 1977, с. 133—178.
10. Кульский Л. А., Чепцов А. С., Князькова Т. В., Кучерук Д. Д. Новые методы опреснения воды. Киев: Наукова думка, 1974. 190 с.
11. Stoll R. D., Bryan G. M. Physical Properties of Sediments Containing Gas Hydrates.— J. Geophys. Res., 1979, v. 84, N B4, p. 1629—1634.
12. Нагаев В. Б., Гриценко А. И., Муринов В. И. Определение теплоты образования гидрата CO_2 .— В кн.: 8-я Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. 58 с.
13. Хаган М. Клатратные соединения включения. М.: Мир, 1966. 166 с.
14. Miller S. L. The occurrence of gas hydrates in the solar system.— Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1961, v. 47, N 11, p. 1798—1808.
15. Miller S. L. The clathrate hydrates — their nature and occurrence.— Phys. Chem. Ice Symp. Ottawa, 1972, Ottawa, 1973, p. 42—50, Discuss., p. 70—72.
16. Delsemme A. A., Swings P. Gaseous hydrates in the nuclei of comets and in interstellar particles.— Ann. Astrophys., 1952, v. 15, p. 1—6.
17. Гройсман А. Г., Царев В. П. О новом механизме разделения изотопов в природе.— В кн.: Физика льда и ледотехника. Якутск, 1974, с. 188—191.
18. Царев В. П., Гройсман А. Г., Саввин А. З. Механизм разделения изотопов в зонах гидратообразования.— В кн.: 5-й Всесоюз. симпозиум по

- геохимии стабильных изотопов. 30 сентября — 3 октября 1974. М., 1974, с. 34—36. (Тез. докл., ч. 1).
19. Drost-Hansen. The water-ice interface as seen from the liquid side.— J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 25, N 2, p. 131—160.
 20. Pauling L. A. Molecular theory of general anesthesia.— Science, 1961, v. 134, N 3471, p. 15—20.
 21. Miller S. L. A theory of gaseous anesthesia.— Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1961, v. 47, N 9, p. 1515—1524.
 22. Stackelberg M. Feste gashydrate.— Naturwissenschaften, 1949, N 11, S. 327—333.
 23. Stackelberg M., Muller H. R. Feste gashydrate. II. Struktur und Raumchemie.— Z. Electrochem., 1954, Bd 58, N 1, S. 25—39.
 24. Stackelberg M., Meinhold W. Feste gashydrate. III. Mischhydrate.— Z. Electrochem., 1954, Bd 58, N 1, S. 40—45.
 25. Stackelberg M., Fruhbuss H. Feste gashydrate. IV. Doppelhydrate.— Z. Electrochem., 1954, Bd 58, N 2, S. 99—104.
 26. Stackelberg M. Feste gashydrate. V. Bindungsenergien.— Z. Electrochem., 1954, Bd 58, N 2, S. 104—109.
 27. Stackelberg M., Jahns W. Feste gashydrate. VI. Die ditteraufweit Ungsarbeit.— Z. Electrochem., 1954, Bd 58, N 3, S. 162—164.
 28. Stackelberg M., Meuthen B. Feste gashydrate. VII. Hydrate Wasserloslicher. Ather.— Z. Electrochem., 1958, Bd 62, S. 130—131.
 29. Stackelberg M., Muller H. R. On the structure of gashydrates.— Chem. Phys., 1951, v. 19, N 9, p. 1319—1320.
 30. Muller H. R., Stackelberg M. Zur structur der gashydrate.— Naturwissenschaften, 1952, Bd 39, N 1, S. 20—21.
 31. Van der Waals J. H., Platteeuw J. C. Clathrate solutions.— Adv. Chem. Phys., 1959, v. 2, p. 1—57.
 32. Barrer R. M., Stuart W. I. Non-stoicheiometric clathrate compounds of water.— Proc. Roy. Soc., 1957, v. A 243, p. 172—189.
 33. Barrer R. M., Ruzicka D. I. Non-stoicheiometric clathrate compounds of water. Part 2. Formation and properties of hydrates.— Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 2239—2252.
 34. Barrer R. M., Ruzicka D. I. Non-stoicheiometric clathrate compounds of water. Part 3. Inclusion energies and constants in the small cavities of structures II.— Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 2253—2261.
 35. Barrer R. M., Ruzicka D. I. Non-stoicheiometric clathrate compounds of water. Part 4. Kinetics of formation of clathrate phases.— Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 2262—2271.
 36. Barrer R. M., Edge A. V. J. Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria.— Proc. Roy. Soc., 1967, v. A 300, N 141, p. 1—24.
 37. Jeffrey G. A., McMullan R. R. The clathrate hydrates.— Prog. Inorg. Chem., 1967, v. 8, p. 43—108.
 38. Davidson D. W. Clathrate hydrates.— In: Water comprehensive treatise. V. 2. Water crystalline hydrates. Aqueous solutions simple non-electrol. N. Y.— L., 1973, p. 115—234.
 39. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа/Катц Д. Л. и др. М.: Недра, 1966. 186 с.
 40. Нестехиометрические соединения/Под ред. Л. Манделькорна. М.: Химия, 1971. 608 с.
 41. Крамер Ф. Соединения включения. М.: ИЛ, 1958. 169 с.
 42. Макогон Ю. Ф., Саркисянц Г. А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа. М.: Недра, 1966. 186 с.
 43. Дегтярев Б. В., Лутошкин Г. С., Бухгалтер Э. Б. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера. М.: Недра, 1969. 120 с.
 44. Бык С. Ш., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: ВНИТИ, 1970. 128 с.
 45. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
 46. Platteeuw J. C., Van der Waals J. H. Thermodynamic properties of gas hydrates.— Mol. Phys., v. 1, N 1, p. 91—96.
 47. Saito S., Marshall D. R., Kobayashi R. Hydrates of high pressures. Part 2. Application of statistical mechanics to the study of the hydrates of methane, argon and nitrogen.— A. I. Ch. E. J., 1964, v. 10, N 5, p. 734—740.
 48. McKay V., Sinanoglu O. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates.— J. Chem. Phys., 1963, v. 38, N 12, p. 2946—2956.
 49. Hill T. L. Free-volume models for liquids.— J. Phys. Colloid Chem., 1974, v. 51, N 6, p. 1219—1232.
 50. Гройсман А. Г., Иванов Б. Д. Вычисление давления диссоциации газовых гидратов.— В кн.: Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. Якутск, 1973, с. 83—90.
 51. Бык С. Ш., Фомина В. И., Нароженко А. Ф. Вычисление условий образования гидратов газовых смесей. Сообщение 2. Область отрицательных температур.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1969, № 11, с. 28—29.
 52. Бык С. Ш., Фомина В. И. Вычисление условий образования гидратов газовых смесей.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1969, № 10, с. 29—33.
 53. Nagata I., Kobayashi R. Prediction of dissociation pressures of mixed gas Hydrates from data for Hydrates of pure gases with water.— Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1966, v. 5, N 4, p. 466—469.
 54. Parrish W. R., Prausnitz J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures.— Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1972, v. 11, N 1, p. 26—35.
 55. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1954. 444 с.
 56. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962. 456 с.
 57. Дмитриевич А. Д. Определение теплофизических свойств строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1963. 204 с.
 58. Кондратьев Г. М. Тепловые измерения. М.: Mashgiz, 1957. 244 с.
 59. Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1969. 392 с.
 60. Методы определения теплопроводности и температуропроводности/Шашков А. Г., Волохов Г. М., Абраменко Т. Н., Розлов В. П. М.: Энергия, 1973. 336 с.
 61. Филиппов П. И. Приложение теории теплопроводности к теплофизическим измерениям. Новосибирск: Наука, 1973. 62 с.
 62. Тимофеев А. М., Филиппов П. И. Определение λ , a и $c\tau$ тел сложной формы при линейном изменении температуры среды.— В кн.: Исследования по физико-техническим проблемам Севера. Якутск, 1974, с. 169—172.
 63. Васильев Л. А., Танаева С. А. Теплофизические свойства пористых материалов. Минск: Наука и техника, 1971. 268 с.
 64. Иванов Н. С. Тепло- и массоперенос в мерзлых горных породах. М.: Наука, 1969. 240 с.
 65. Гройсман А. Г. Методика определения теплофизических свойств газовых гидратов.— В кн.: Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. Якутск, 1973, с. 79—82.
 66. Гройсман А. Г. Теплофизические характеристики гидрата пропана.— В кн.: Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. Якутск, 1973, с. 100—102.
 67. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов двуокиси углерода.— В кн.: Физика льда и ледотехника. Якутск, 1974, с. 158—161.
 68. Царев В. П., Гройсман А. Г., Богатыренко Р. Ф. Методы контроля за разработкой Мессояхского газогидратного месторождения.— В кн.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М., 1967, с. 3—10. (Реф. сб. ВНИИЭгазпрома, № 11).

69. Гройсман А. Г., Ноева М. Г. Теплопроводность замороженных водных растворов газов.— В кн.: Исследования по физико-техническим проблемам Севера. Якутск, 1975, с. 103—105.
70. Афанасьева Л. Д., Гройсман А. Г. Теплофизические характеристики гидрата метана.— В кн.: Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. Якутск, 1973, с. 103—104.
71. Афанасьева Л. Д., Гройсман А. Г. Определение теплофизических характеристик песчаника с газогидратным наполнителем.— Там же, с. 105—107.
72. Гройсман А. Г., Платонова Н. Н. Теплофизические характеристики влаго- и газонасыщенных песчаников при естественно-низких температурах.— В кн.: Исследования по физико-техническим проблемам Севера. Якутск, 1975, с. 106—107.
73. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 200 с.
74. Лыков А. В. Тепломассообмен. Справочник. М.: Энергия, 1971. 560 с.
75. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
76. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
77. Сергеев О. А. Метрологические основы теплофизических измерений. М.: Изд-во Стандартов, 1972. 154 с.
78. Платунов Е. С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973. 144 с.
79. Wilms D. A., Haute A. A. Thermodynamics and composition of chlorine hydrates.— Desalination, 1973, v. 12, N 3, p. 379—393.
80. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. Л.: Наука, 1970. 104 с.
81. Falabella V. J., Vanpee M. Experimental determination of gas hydrates equilibrium below the ice point.— Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1974, v. 13, N 3, p. 228—230.
82. Кошелев В. С., Бык С. Ш. Условия образования гидрата этилена в области отрицательных температур.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 3, с. 22—24.
83. Ступин Д. Ю. Двухэлектрические свойства $\text{CCl}_2\text{F}_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CCl}_2\text{F}_2 \cdot 17\text{D}_2\text{O}$.— Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1979, т. 22, № 2, с. 170—173.
84. Вейсберг Б. П. Лед. М.: Гостехиздат, 1940. 524 с.
85. Powell R. W. Thermal conductivities and expansion coefficients of water and ice.— Adv. Phys., 1958, v. 7, N 26, p. 276—297.
86. Иванов Н. С., Гаврильев Р. И. Теплофизические свойства мерзлых горных пород. М.: Наука, 1965. 74 с.
87. Hobbs P. V. Ice Physics, Oxford: Clarendon Press, 1974. 837 p.
88. Богородский В. В., Гаврило В. П. Лед. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 384 с.
89. Паундер Э. Физика льда. М.: Мир, 1967. 190 с.
90. Powell R. W. Preliminary measurements of the thermal conductivity and expansion of the ice.— Proc. Roy. Soc., 1958, v. 247, N 1251, p. 464—466.
91. Назинцев Ю. Л. Модели теплопроводности природных льдов.— Труды ААНИИ, Л.: Гидрометеиздат, 1976, т. 331, с. 104—116.
92. Ratcliffe E. H. The thermal conductivity of ice. New data on the temperature coefficient.— Phil. Mag., 1962, v. 7, p. 1197—1203.
93. Dillard D. S., Timmerhaus K. D. Low temperatures thermal conductivity of solidification H_2O and D_2O Pure Appl. Cryogen., 1966, N 4, p. 35—44.
94. Лебедев Д. П., Меньшов В. Н., Уваров В. В. Исследование теплофизических свойств льда методом импульсного источника тепла.— Электронная обработка материалов, 1978, № 4, с. 64—68.
95. Лайтман Д. А., Серова Н. В., Сметанинкова А. В. Методика определения и некоторые данные о теплопроводности и температуропроводности льда и снега.— В кн.: Вопросы физики пограничного слоя атмосферы в Арктике. Л.: Морской транспорт, 1958, т. 226, с. 99—108.
96. Зубов Н. Н. Льды Арктики. М.: Изд-во Главсевморпути, 1945. 360 с.
97. James D. The thermal diffusivity of ice and water between -40 and $+60^\circ\text{C}$.— Mater. Sci., 1968, v. 3, N 5, p. 540—543.
98. Цветков О. В. Коэффициенты температуропроводности некоторых антифризов и льда.— Холодильная техника, 1967, № 3, с. 33—35.
99. Власов Л. Я., Успенский П. Н. Зависимость теплопроводности чистого льда, содержащего углекислый газ, от давления.— Журн. геофизики, 1931, т. 1, № 1-2, с. 187—192.
100. Намиот А. Ю., Городецкая Л. Е. Растворимость газов во льду.— Докл. АН СССР, 1970, № 3, с. 604—606.
101. Павлов А. В. Теплофизика ландшафтов. Новосибирск: Наука, 1979. 284 с.
102. Кузьмин П. П. Физические свойства снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1957. 180 с.
103. Кондратьева А. С. Теплопроводность снегового покрова и физические процессы, происходящие в нем под влиянием температурного градиента.— В кн.: Физико-механические свойства снега и их использование в аэродромном и дорожном строительстве. М.—Л.: АН СССР, 1945, с. 14—28.
104. Сулаквелидзе Г. К. Некоторые физические свойства снежного покрова.— В кн.: Вопросы изучения снега и использования его в народном хозяйстве. М.: АН СССР, 1955, с. 24—54.
105. Дьячкова Т. В., Серова Н. В. Теплофизические свойства снега.— Труды Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова, 1960, вып. 94, с. 76—79.
106. Долов М. А. Некоторые вопросы теплофизики снега.— В кн.: Материалы гляциологических исследований. М.: 1970, вып. 17, с. 106—114.
107. Черский Н. В., Гройсман А. Г., Царев В. П., Никитина Л. М. Теплофизические свойства гидратов природных газов.— Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 4, с. 949—952.
108. Бык С. Ш., Фомина В. И., Кошелев В. С. Эффект ингибирования процесса образования газовых гидратов, вызванный добавкой третьего компонента.— Газовое дело, 1972, № 1, с. 24—26.
109. Whalley E. Speed of longitudinal sound in clathrate hydrates.— J. Geophys. Res., 1980, v. 85, N B5, p. 2539—2542.
110. Малышев А. Г., Малышева Г. Н., Каптелини Н. Д. Об определении теплоемкости газовых гидратов.— В кн.: Геология и разработка нефтяных месторождений Западной Сибири. Тюмень, 1976, с. 143—148. (Труды СибНИИИП, вып. 6).
111. Рид Р. К., Шервуд Т. К. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 704 с.
112. Tee L. S., Gotoh S., Stewart W. E. Molecular parameters for normal fluids.— Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1966, v. 5, N 3, p. 363—367.
113. Child W. C. Thermodynamic functions for metastable ice structure I and II.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, N 7, p. 1834—1838.
114. Claussen W. F. Suggested structure of water in inert gas hydrates.— J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 259—300.
115. Bertie J. E., Othen D. A. The infrared spectrum of Ethylene Oxide clathrate at 100 K between 4000 and 360 cm^{-1} .— Can. J. Chem., 1973, v. 51, N 8, p. 1159—1168.
116. McIntyre J. A., Petersen D. K. Thermal and composition expansion of clathrates in the Ethylene Oxide — Water system.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 10, p. 3850—3852.
117. Кляйгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 421 с.
118. Путилов К. А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
119. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
120. Таблицы физических величин/Под ред. акад. И. К. Киоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
121. Чистотинов Л. В. Миграции влаги в промерзающих псевдонасыщенных грунтах. М.: Наука, 1973. 144 с.

122. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
123. Алиев М. И. Теплопроводность полупроводников. Баку, 1963. 148 с.
124. Драбл Дж., Голдсмит Г. Теплопроводность полупроводников. М.: ИЛ, 1963. 145 с.
125. Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
126. Шулейкин В. В. Физика моря. М.: Наука, 1968. 1084 с.
127. Васильев Л. А., Танаева С. А. Теплофизические свойства пористых материалов. Минск: Наука и техника, 1971. 268 с.
128. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968. 464 с.
129. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
130. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Особенности накопления природных газов в зонах гидратообразования Мирового океана.— Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 4, с. 931—934.
131. Макогон Ю. Ф., Царев В. П., Черский Н. В. К вопросу формирования крупных месторождений газа в зонах распространения пониженных температур.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 3, с. 700—706.
132. Гинсбург Г. Д. Об образовании кристаллогидратов природных газов в недрах.— В кн.: Гидрогеология Енисейского Севера. Л., 1969, с. 109—128.
133. Медовский Д. И. Методика экспериментального исследования процесса гидратообразования в пористой среде.— В кн.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М., 1969, с. 16—22. (Реф. сб. ВНИИЭгазпрома, № 10).
134. Безносиков А. Ф. Результаты экспериментальных исследований гидратообразования в пористой среде.— Проблемы нефти и газа Тюмени, 1976, вып. 29, с. 18—20.
135. Варсанович А. Г., Васильева О. В. О газогидратных залежах в земной коре.— Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений, 1970, № 6, с. 23—26.
136. Семин В. И. Исследования условий гидратообразования на газовых месторождениях Севера.— Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений, 1968, № 10, с. 25—36.
137. Макогон Ю. Ф., Схаляхо А. С. Определение условий образования гидратов и их предупреждение. М.: изд. ВНИИЭгазпрома, 1972. 43 с.
138. Чемакин Н. М. Изучение вопросов гидратообразования при поиске и разведке газовых залежей.— В кн.: Нефть и газ, их продукты. М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1971, с. 65—67.
139. Katz D. L. Depths to which frozen gas fields (gas hydrates) may be expected.— J. Petrol. Technol., 1971, N 4, p. 419—423.
140. Stoll R. D. Effects of gas hydrates in sediments.— In: Natural Gases in Marine Sediments, edited by I. R. Kaplan. Plenum Press, 1974, N 4, p. 235—248.
141. Щербакова П. Р., Бык С. Ш. Возможность образования гидратов природного газа в присутствии цеолитов.— Газовая промышленность, 1971, № 6, с. 41—44.
142. Щербакова П. Р., Бык С. Ш. Образование гидратов пирогаза на поверхности адсорбентов-осушителей.— Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 10, с. 23—25.
143. Кисловский Л. Д. Газогидраты в капиллярах.— Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 4, с. 825—866.
144. Черский Н. В., Царев В. П., Михайлов В. А. Роль зон гидратообразования в формировании ресурсов природных газов и оценка возможности эксплуатации газогидратных залежей.— В кн.: Поиски и оценка ресурсов газа в газогидратных залежах. Якутск, 1977, с. 3—68.
145. Гройсман А. Г., Евсеев М. С., Цикель М. А. О миграции влаги в дисперсных средах при образовании газовых гидратов.— В кн.: Теплофизические и массообменные свойства гигроскопических материалов. Якутск, 1977, с. 102—106.
146. Никитина Л. М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. М.: Энергия, 1968. 500 с.
147. Кошелев В. С., Фомина В. И., Бык С. Ш. Летучесть воды над кристаллической решеткой газового гидрата.— Журн. физ. химии, 1971, т. 45, № 11, с. 2968—2969.
148. Шевельков В. Л. Теплофизические характеристики изоляционных материалов. М.: Госэнергоиздат, 1958. 96 с.
149. Иванов Н. С., Степанов А. В., Филиппов П. И. Теплофизические свойства насыпных грузов. Новосибирск: Наука, 1974. 96 с.
150. Дзидигури А. А., Дугаев Г. В., Оинани Ш. И. и др. Теплофизические характеристики горных пород и методы их определения. Тбилиси: Мецниереба, 1966. 228 с.
151. Справочник физических констант горных пород/Под ред. С. Кларка (мл.), М.: Мир, 1969. 544 с.
152. Гройсман А. Г. Теплофизические свойства песка с газовыми гидратами в порых.— В кн.: Геофизиологический прогноз в осваиваемых районах Крайнего Севера. М.: ВСЕГИНГЕО, 1982, с. 157.
153. Никитин Б. А. Избранные труды. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 349 с.
154. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость газов в воде под давлением. М.: Гостехиздат, 1963. 147 с.
155. Van der Waals J. H., Platteeuw J. C. Validity of Clapeyron's equation for phase equilibria involving clathrates. Nature, 1959, v. 183, N 4659, p. 462—463.
156. Бык С. Ш., Фомина В. И. К вопросу о фазовых равновесиях при образовании газовых гидратов.— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 123—125.
157. Мусаев Р. М. Изучение изменения энтальпии систем газ — вода при образовании одной твердой фазы — гидратов.— Труды Всесоюз. н.-п. и проектного институтов по подготовке к транспортировке и переработке природного газа. Баку, 1977, № 4, с. 42—48.
158. Гриценко А. И., Нагаев В. Б., Галанин И. А. и др. О теплоте перехода при образовании газовых гидратов в системе газ — вода.— В кн.: Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М., 1976, с. 25—28. (Реф. сб. ВНИИЭгазпрома, № 7).
159. Гриценко А. И., Нагаев В. Б., Володина Л. А., Площев Д. В. Расчет теплоты образования гидрата в многокомпонентной гидратообразующей системе.— Изв. вузов. Нефть и газ, 1978, № 7, с. 57—62.
160. Билюшов В. М., Гройсман А. Г. О теплоте гидратообразования.— В кн.: Процессы переноса в деформируемых дисперсных средах. Якутск, 1980, с. 67—74.
161. Бык С. Ш., Фомина В. И. Теплота адсорбции при образовании газового гидрата.— Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 4, с. 994—995.
162. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
163. Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. Л. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во Стандартов, 1969. 408 с.
164. Бык С. Ш., Фомина В. И., Нароженко А. Ф. Вычисление давления насыщенного пара воды над кристаллической решеткой газового гидрата.— Газовая промышленность, 1971, № 2, с. 35—38.
165. Малышев А. Г., Тюшнякова Г. Н., Каптелин Н. Д., Ярышев Г. М. К вопросу о методике расчета теплоты гидратообразования.— Проблемы нефти и газа Тюмени, 1975, вып. 27, с. 40—42.
166. Малышев А. Г., Малышева Г. П. О вычислении теплоты включения молекул газа в гидратные полости.— В кн.: Геология и разработка нефтяных месторождений Западной Сибири. Тюмень, 1977, с. 124—129. (Труды СибНИИПа, вып. 9).
167. Черский Н. В., Гройсман А. Г., Никитина Л. М., Царев В. П. Результаты первых экспериментальных определений теплот разложения гидратов природного газа.— Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 1, с. 185—189.
168. Гуревич Г. Р. Аналитические методы определения коэффициента сжима-

- емости газоконденсатных смесей.— Изв. вузов. Нефть и газ, 1977, № 2, с. 69—72.
169. Латонов В. В., Гуревич Г. Р. Расчет коэффициента сжимаемости природных газов.— Газовая промышленность, 1969, № 2, с. 7—9.
 170. Hankinson R. W., Thomas L. K., Phillips K. A. Predict Natural Gas Properties.— Hydrocarbon Processing, 1969, v. 48, N 4, p. 106—108.
 171. Pinder K. L. A kinetic study of the formation of the tetrahydrofuran gas hydrate.— Can. J. Chem. Eng., 1965, v. 43, n 5, p. 271—275.
 172. Ступин Д. Ю., Воробьев В. Н. Кинетика кристаллизации клатратных фаз в системах $H_2S-C_6H_6-H_2O$, H_2S -цикло- $C_6H_{12}-H_2O$ и $H_2S-C_4H_{10}-H_2O$.— Журн. прикл. химии, 1977, т. 52, № 4, с. 799—803.
 173. Смирнов Л. Ф. Экспериментальное исследование процесса образования гидратов фреона-12. Холодильная техника, 1973, № 2, с. 28—34.
 174. Сайто С., Саданага К. Зародышеобразование гидратов.— Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap., 1966, v. 20, N 3, p. 141—161.
 175. Roux G. M. The rate of formation of $CH_2CLF(F-31)$ hydrate in a continuous stirred reactor. Revers osmosis membrane research. Report N 369.— Res. Dev. Progr., 1968, November, p. 24—51.
 176. Pangborn J. R., Barduhn D. J. The kinetics of Methyl Bromide Hydrate Formation.— Desalination, 1970, v. 8, N 4, p. 35—68.
 177. Костюк В. И., Копосов В. Н., Леванюк Т. А. Применение хлора для опреснения воды гидратным способом.— Водоснабжение и санитарная техника, 1966, № 5, с. 15—17.
 178. Knox W. G., Hess M., Jones S. E., Smith H. B. The hydrate process.— Chem. Eng. Progr., 1961, v. 57, N 2, p. 66—71.
 179. Требин Ф. А., Хорошилов В. А., Демченко А. В. О кинетике гидратообразования природных газов.— Газовая промышленность, 1966, № 6, с. 10—14.
 180. Маленко Э. В. Кинетика образования газовых гидратов первого и второго структурных типов.— В кн.: Докл. 3-й республ. науч.-техн. конф. по нефтехимии АН КазССР. Т. 3. Гурьев, 1974, с. 320—327.
 181. Маленко Э. В., Гафарова Н. А., Макогон Ю. Ф. Исследования кинетики кристаллизации газовых гидратов первого и второго структурных типов.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 5, с. 75—78.
 182. Маленко Э. В. Зависимость скорости образования газовых гидратов от структурного типа кристаллической решетки.— В кн.: Геология, бурение и разработка газовых месторождений. М., 1976, с. 18—21. (Реф. сб. ВНИИЭгазпрома, № 15).
 183. Краснов А. А., Клименок Б. В. Исследование кинетики процессов клатратации методом изохрон.— Нефтехимия, 1973, т. 13, № 4, с. 592—595.
 184. Гройсман А. Г. Кинетика образования и разложения гидратов природного газа в свободном объеме и в дисперсных средах.— В кн.: Физико-технические проблемы Севера. БНТИ. Якутск, 1982, с. 24—27.

Александр Генрихович Гройсман

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Утверждено к печати
Институтом физико-технических проблем
Севера ЯФ СО АН СССР

Редактор издательства М. Б. Успенская
Художественный редактор Т. Ф. Каминина
Художник Е. Ф. Зайцев
Технический редактор Л. П. Минеева
Корректоры В. В. Борисова, В. В. Игнатьева

ИБ № 23575

Слано в набор 15.03.84. Подписано к печати 24.01.85.
МН-01519. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 3.
Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ.
л. 6. Усл. кр.-отт. 6,25. Уч.-изд. л. 6,6. Тираж 1000 экз.
Заказ № 106. Цена 1 руб.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099,
Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Ново-
сибирск, 77, Станиславского, 25.