

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© А. О. Драчук^{1,2}, Н. С. Молокитина^{1,3}, А. А. Кибкало^{1,2}, Л. С. Поденко¹

¹ Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН,
625026, г. Тюмень, ул. Малыгина, д. 86

² Тюменский государственный университет,
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6

³ Казанский Приволжский федеральный университет,
625003, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
E-mail: andrey0410@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2022 г.

После доработки 22 июня 2022 г.

Принята к публикации 5 июля 2022 г.

Изучена кинетика образования гидратов диоксида углерода в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Установлено превышение степени перехода воды в гидрат диоксида углерода в замороженных водных растворах поливинилового спирта по сравнению с дисперсным льдом. Показано, что значения скорости и степени перехода воды в гидрат в статических условиях гидратообразования (без перемешивания) в замороженных водных растворах поливинилового спирта могут быть больше по сравнению с водными растворами поверхностно-активных веществ, порошковыми криогелями поливинилового спирта, микрокапельными дисперсными системами («сухой водой») при сравнимых условиях гидратообразования.

Ключевые слова: газовые гидраты; кинетика гидратообразования; улавливание диоксида углерода; поливиниловый спирт; замороженные растворы; дисперсный лед

DOI: 10.31857/S0044461822040041, EDN: DGUOLL

Одним из экономически перспективных направлений развития технологий улавливания и захоронения CO₂, образующегося в результате промышленной деятельности, является применение процессов гидратообразования [1–4]. Однако низкая скорость и степень перехода воды в гидрат и наличие значительной задержки начала гидратообразования в статических условиях в жидкой воде [5] препятствуют масштабному применению газовых гидратов для улавливания CO₂. Образование газовых гидратов в условиях плавления льда протекает без заметной задержки [6, 7]. В наших работах [8, 9] было показано, что образование гидратов метана в замороженном водном растворе поливинилового спирта в статических условиях гидратообразования (без перемешивания)

может протекать быстрее и с большей степенью перехода воды в гидрат по сравнению с перспективными для применения в газогидратных технологиях хранения и транспортировки газа системами (например, водные растворы поверхностно-активных веществ, микрокапельная дисперсная система «сухая вода» [10] и порошковые криогели поливинилового спирта). Можно ожидать, что в случае образования гидратов CO₂ скорость и степень перехода воды в гидрат также возрастут в результате замены льда на замороженный водный раствор поливинилового спирта.

Цель работы — установление характера влияния добавки поливинилового спирта на скорость и степень перехода воды в гидрат CO₂ в замороженных водных растворах поливинилового спирта.

Экспериментальная часть

Дистиллированная вода (аквадистилятор электрический, ООО ПФ «Ливам»), поливиниловый спирт (средняя молекулярная масса 86 000 Да, класс 16/1, ОАО «Невинномысский Азот»), гидрофобизированные пирогенные наночастицы кремнезема (аэросил R202 Evonik Industries AG, удельная поверхность 80–120 м²·г⁻¹, средний размер частиц 14 нм), додецилсульфат натрия чистотой 99.9 мас% (АО «ЛенРеактив») и газообразный СО₂ (99.9 об%, ОАО «Завод Уралтехгаз») были использованы для получения гидратов СО₂.

Для приготовления дисперсного льда, дисперсного замороженного водного раствора поливинилового спирта и порошкового криогеля поливинилового спирта дистиллированную воду и свежеприготовленные на паровой бане при 343 К растворы поливинилового спирта замораживали при температуре 253 К. В наших работах было показано, что при концентрации поливинилового спирта 3 мас% скорость роста гидратов метана в замороженных водных растворах поливинилового спирта оказалась выше, чем при концентрации 1 и 2 мас% [8]. Предполагая наличие концентрационной зависимости скорости роста гидратов СО₂, замороженный водный раствор поливинилового спирта готовили из раствора концентрацией 3.0 мас%. Порошковый криогель готовили из раствора концентрацией 7 мас%. Растворы концентрацией 7 мас% поливинилового спирта могут образовывать криогенно-структурированный полимерный материал, так называемые криогели, если проводится процесс криотропного гелеобразования [11]. Методика получения криогеля состоит в замораживании исходного раствора, его выдержке в течение определенного времени и оттаивании. Растворы поливинилового спирта замораживали и выдерживали при температуре 258 К не менее 10 ч. Затем при этой же температуре лед и замороженные водные растворы поливинилового спирта измельчали в бытовом блендере Braun VX2050 со скоростью 18700 об·мин⁻¹ в течение 30 с. В случае приготовления порошкового криогеля измельчение осуществлялось с добавлением частиц стабилизатора (5 мас%). Для получения гидратов и изучения кинетики их роста использовалась фракция с размером частиц замороженных водных растворов поливинилового спирта или льда 80–140 мкм, выделенная на электродинамическом вибростенде ПЭ-6700 (ООО «ЭКРОСХИМ») с частотой 20 Гц при температуре 258 К. Фракционированные образцы, содержащие 7 мас% поливинилового спирта, нагревали до комнатной температуры со скоростью 0.03 град·мин⁻¹ для

получения после его размораживания порошкового криогеля [12].

Микрокапельная дисперсная система «сухая вода» была получена методом, описанным Wang W. et al. [13], с использованием дистиллированной воды и аэросила R202 в количестве 95 и 5 г соответственно.

Образование гидратов СО₂ происходило в реакторе из нержавеющей стали объемом 60 см³. Подробное описание экспериментальной установки для получения газовых гидратов и изучения кинетики их роста было описано ранее [9].

Получение гидратов СО₂ выполняли следующим образом. 7 г дистиллированной воды, водного раствора додецилсульфата натрия (0.1 мас%), порошкового криогеля или «сухой воды» загружали в реактор при комнатной температуре, реактор помещали в терморегулируемую ванну с заданной температурой 293.2 К и затем в реактор подавали СО₂ до давления ~2.2 МПа. После того как температура образца и давление в реакторе стабилизировались, реактор изохорно охлаждали со скоростью 0.3 град·мин⁻¹ до 273.2 К и выдерживали при этой температуре необходимое для начала гидратообразования время и затем дополнительно не менее 150 мин либо до момента стабилизации давления.

7 г молотого замороженного водного раствора поливинилового спирта или дисперсного льда загружали в реактор при 263.2 К в термостатированной камере (TELEDOOR Melle Isoliertechnik GmbH), затем реактор помещали в терморегулируемую ванну с заданной температурой 263.2 К. Выбор начальной температуры реактора обусловлен тем, что скорость перехода льда в гидрат СО₂ при температуре ≤260 К низкая [14], и это позволяет минимизировать гидратообразование на этапе напуска газа в реактор. Затем в реактор подавали СО₂ до давления ~2.2 МПа, превышающего равновесное давление образования гидратов СО₂ во льду при температуре 263.2 К (0.75 МПа) (в наших работах на примере гидратов метана показано, что наличие поливинилового спирта в воде существенно не влияет на термодинамические параметры гидратообразования [9]). После этого реактор нагревали со скоростью 0.25 град·мин⁻¹ до температуры 269.5, 271.2 или 272.2 К и выдерживали при конечной температуре в течение 150 мин либо до момента стабилизации давления.

Количество молей метана (ΔH), поглощенных за счет гидратообразования, рассчитывали по уменьшению давления метана в газовой фазе в реакторе с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона [15]. Предполагая, что состав гидратов СО₂ определялся стехиометрическим соотношением

$\text{CO}_2 \cdot 7.3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, коэффициент превращения воды в гидрат (Δh) был рассчитан по формуле

$$\Delta h = (7.3 \cdot \Delta H \cdot M_w) / m_w, \quad (1)$$

где M_w — молярная масса воды, m_w — исходная масса воды в образце.

Время индукции гидратообразования принимали за интервал времени с момента перехода системы в зону стабильности (давление–температура) гидрата и до тех пор, пока Δh не превысил 0.01.

Обсуждение результатов

В образцах дистиллированной воды, водного раствора додецилсульфата натрия (0.1 мас%), порошкового криогеля или «сухой воды» наблюдали линейное уменьшение давления в реакторе при его охлаждении от 293.2 до 273.2 К со скоростью 0.3 град·мин⁻¹, обусловленное понижением температуры газа. После установления постоянной температуры 273.2 К давление в реакторе стабилизировалось выше равновесной температуры образования гидратов CO_2 (1230 кПа). Затем давление резко снижалось в результате гидратообразования (рис. 1). Величина времени индукции гидратообразования после установления температуры 273.2 К имела случайный характер и изменялась от 50 до 900 мин в дистиллированной воде, растворе додецилсульфата натрия и «сухой воде», а в порошковом криогеле не превышала нескольких минут.

На протяжении всего времени гидратообразования степень перехода воды в гидрат в образцах «сухой воды» и порошкового геля, рассчитанная на основании данных изменения давления и температуры газа в реакторе, была в разы больше, чем в дистиллированной воде и растворе додецилсульфата натрия, при этом

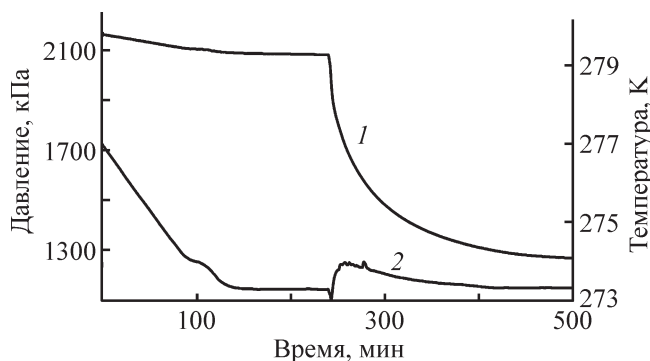


Рис. 1. Характерные кривые изменения давления CO_2 (1) и температуры образца (2) в образце «сухой воды» (5.0 мас% R202), изохорные условия.

степень перехода воды в гидрат была наибольшей в образцах «сухой воды» (рис. 2).

Образцы гидрата CO_2 , полученного в «сухой воде», представляли собой смесь монолитного твердого тела и сыпучего порошка (рис. 3, а), так же как и в случае гидратов метана, полученных в «сухой воде», содержащей 5 мас% R202 [16]. Образцы, полученные в порошковом криогеле, после извлечения из реактора распадались на отдельные части, которые при незначительном механическом воздействии рассыпались в порошок (рис. 3, б).

В экспериментах по получению гидратов в образцах дисперсного льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта наблюдали выраженное снижение давления в реакторе сразу после напуска газа (рис. 4). Дальнейший нагрев реактора и выдерживание его при постоянной температуре (269.2 или 271.2 К) также сопровождалось снижением давления во всех экспериментах, свидетельствующим о протекании процесса гидратообразования.

В случае образцов, нагретых до 269.2 К, скорость перехода воды в гидрат монотонно уменьшалась как в образцах дисперсного льда, так и в образцах замороженного водного раствора поливинилового спирта (рис. 5, кривые 1 и 3). Такое поведение характерно для перехода льда в газовый гидрат [14]. Температура образцов льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта на протяжении всего процесса гидратообразования не превышала 269.5 К, при этом давление в реакторе оставалось ниже 2.2 МПа. Согласно фазовой диаграмме плавления льда в атмосфере CO_2 [17], при гидратообразовании не возникло условий для плавления льда. Степень перехода

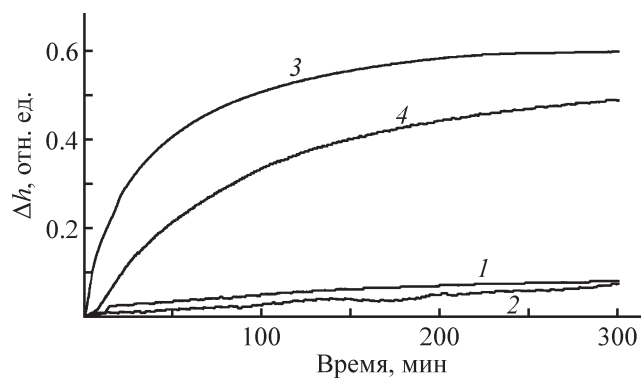


Рис. 2. Характерные кривые изменения степени перехода воды в гидрат в образцах дистиллированной воды (1), раствора додецилсульфата натрия (2), «сухой воды» (5.0 мас% R202) (3), порошкового криогеля (4) сразу после начала гидратообразования.

Температура 273.2 К, начальное давление 2.1–2.2 МПа.

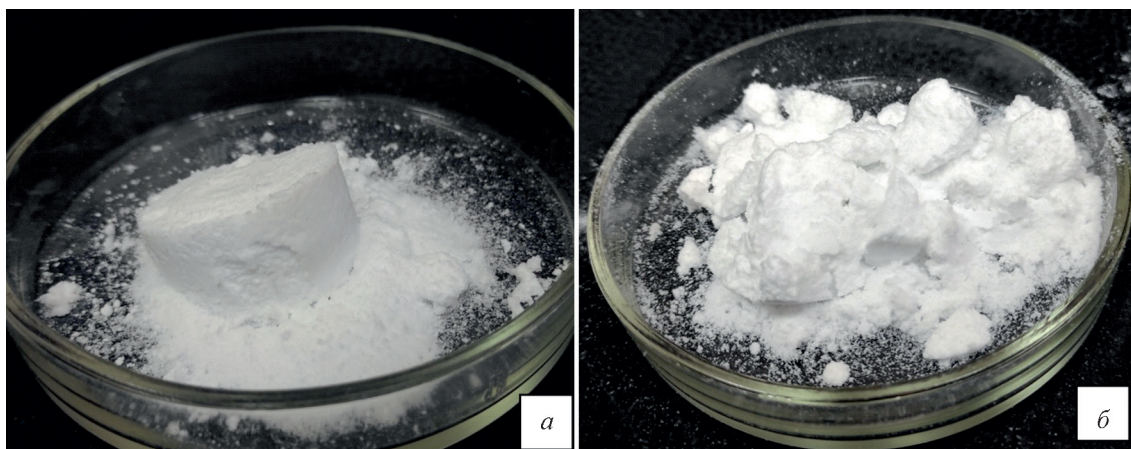


Рис. 3. Изображения образцов «сухой воды» (5.0 мас% R202) (а), порошкового криогеля поливинилового спирта (б), извлеченных из реактора сразу после завершения гидратообразования.

Извлечение происходило при комнатной температуре.

воды в гидрат в образцах замороженного водного раствора поливинилового спирта была выше, чем в образцах дисперсного льда, на протяжении всего процесса гидратообразования (рис. 5, кривые 1 и 3). По-видимому, поливиниловый спирт препятствует формированию сплошной непроницаемой для газа и воды гидратной корки на поверхности частиц льда.

В случае нагрева образцов льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта до 271.2 К наблюдали значительное увеличение скорости перехода воды в гидрат спустя ~50 мин после напуска газа (рис. 5). В этот момент времени температура образцов составляла 271.2 К, давление — 1600 и 1690 кПа в дисперсном льду и замороженном водном растворе поливинилового спирта соответственно (рис. 4). Эти термодинамические параметры соответствуют

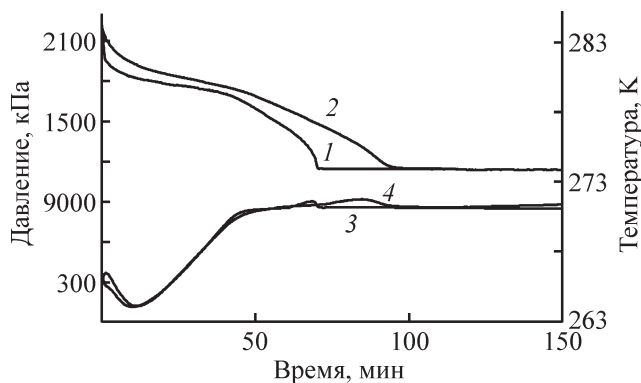


Рис. 4. Характерные кривые изменения давления CO_2 (1, 2) и температуры (3, 4) образцов дисперсного льда (1, 3) и замороженного водного раствора поливинилового спирта (2, 4) при их нагреве от 263.2 до 271.2 К со скоростью $0.25 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и дальнейшем выдерживании при постоянной температуре, изохорные условия.

условиям плавления льда в образцах замороженного водного раствора поливинилового спирта и льда спустя 50 мин после напуска газа [17]. Известно, что в условиях плавления льда скорость перехода воды в гидрат значительно возрастает [6, 7]. Следовательно, наблюдаемый рост скорости гидратообразования обусловлен плавлением льда, содержащегося в образцах.

Значения степени перехода воды в гидрат в статических условиях гидратообразования (без перемешивания) в замороженных водных растворах поливинилового спирта (0.73) были больше по сравнению с объемной водой (0.06), водными растворами поверхностно-активных веществ (0.04), порошковыми

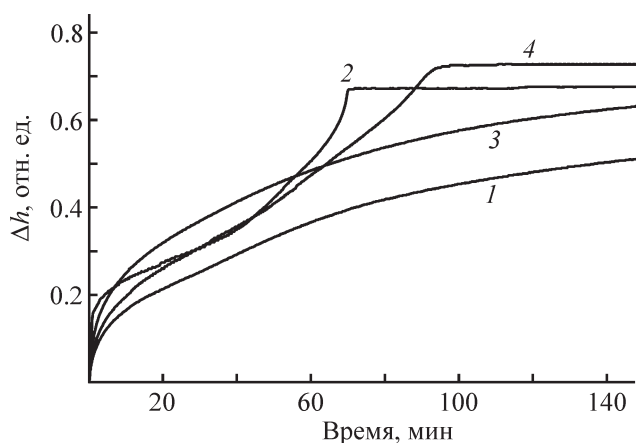


Рис. 5. Изменение степени перехода воды в гидрат CO_2 в образцах дисперсного льда (1, 2), замороженного водного раствора поливинилового спирта (3, 4) при их нагреве от 263.2 до 269.2 (1, 3) и 271.2 К (2, 4) со скоростью $0.25 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и дальнейшем выдерживании при постоянной температуре.

Изохорные условия, начальное давление 2.2 МПа.

Степень перехода воды в гидрат CO_2 Δh_0 спустя 150 мин после начала гидратообразования
Начальное давление около 2.2 МПа, изохорный режим

Материал	Температурный режим	Δh_0 , отн. ед.
Дистиллированная вода	273.2 К	0.06
Водный раствор додецилсульфата натрия (0.1 мас%)	273.2 К	0.04
«Сухая вода» (5.0 мас% R202)	273.2 К	0.55
Порошковый криогель поливинилового спирта (5.0 мас% R202, 7.0 мас% поливинилового спирта)	273.2 К	0.40
Дисперсный лед	269.2 К (нагрев от 263.2 К)	0.50
	271.2 К (нагрев от 263.2 К)	0.68
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (3.0 мас%)	269.2 К (нагрев от 263.2 К)	0.63
	271.2 К (нагрев от 263.2 К)	0.73

криогелями поливинилового спирта (0.40), «сухой водой» (0.55), дисперсным льдом (0.68) при сравнимых условиях гидратообразования (см. таблицу). По-видимому, причина ускорения образования гидратов CO_2 в замороженных водных растворах поливинилового спирта по сравнению с замороженной чистой водой такая же, как и в случае образования гидратов пропана в замороженных водных растворах поливинилового спирта, а именно формирование более мелких кристаллов гидратов [18].

Выводы

Использование замороженных водных растворов поливинилового спирта для получения гидратов CO_2 позволяет увеличить скорость и степень перехода воды в гидрат в статических условиях гидратообразования (без перемешивания) по сравнению с водными растворами поверхностно-активных веществ, порошковыми криогелями поливинилового спирта, «сухой водой» при сравнимых условиях гидратообразования. Полученные результаты свидетельствуют о возможности и перспективности использования дисперсных замороженных водных растворов поливинилового спирта в технологиях улавливания и захоронения CO_2 в форме газовых гидратов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке госзадания № 121041600040-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Драчук Андрей Олегович, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7385-9727>

Молокитина Надежда Сергеевна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4606-2544>

Кибкало Александр Андреевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8873-2668>

Поденко Лев Степанович, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9911-9532>

Список литературы

- [1] D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R. Carbon dioxide capture: Prospects for new materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 6058–6082. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>
- [2] Nguyen N. N., La V. T., Huynh C. D., Nguyen A. V. Technical and economic perspectives of hydrate-based carbon dioxide capture // *Appl. Energy.* 2022. V. 307. ID 118237. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118237>
- [3] Li A., Wang J., Bao B. High-efficiency CO_2 capture and separation based on hydrate technology: A review // *Greenhouse Gas: Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 175–193. <https://doi.org/10.1002/ghg.1861>
- [4] Wang X., Zhang F., Lipiński W. Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications // *Appl. Energy.* 2020. V. 269. ID 114928. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114928>
- [5] Zhang J., Lee J. W. Enhanced kinetics of CO_2 hydrate formation under static conditions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 5934–5942. <https://doi.org/10.1021/ie801170u>
- [6] Hwang M. J., Wright D. A., Kapur A., Holder G. D. An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting // *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1990. V. 8. P. 103–116. <https://doi.org/10.1007/BF01131291>

- [7] Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // *Science*. 1996. V. 273. N 5283. P. 1843–1848. <https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1843>
- [8] Мельников В. П., Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С. Получение гидратов метана в дисперсных замороженных водных растворах поливинилового спирта // *ДАН*. 2019. Т. 487. № 2. С. 164–168. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872164-168> [Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S. Production of methane hydrates in dispersed frozen aqueous solutions of polyvinyl alcohol // *Doklady Chem.* 2019. V. 487. Part 1. P. 198–202. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070073>].
- [9] Molokitina N. S., Drachuk A. O. Effect of PVA contained in ice on methane hydrate formation and gas storage // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2022. V. 97. ID 104339. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104339>
- [10] Binks B., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 865–869. <https://doi.org/10.1038/nmat1757>
- [11] Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655 [Lozinsky V. I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // *Russ. Chem. Rev.* 1998. V. 67. N 7. P. 641–655. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399>].
- [12] Пат. РФ 2574403 (опубл. 2016). Способ получения стабильной дисперсии геля поливинилового спирта в виде порошка.
- [13] Wang W., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I. Methane storage in dry water gas hydrates // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 11608–11609. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8048173>
- [14] Falenty A., Salamatina A. N., Kuhs W. F. Kinetics of CO₂-hydrate formation from ice powders: Data summary and modeling extended to low temperatures // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. N 16. P. 8443–8457. <https://doi.org/10.1021/jp310972b>
- [15] Peng D., Robinson D. B. A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976. V. 15. P. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- [16] Мельников В. П., Поденко Л. С., Нестеров А. Н., Драчук А. О., Молокитина Н. С., Решетников А. М. Эффект самоконсервации гидратов метана, полученных в «сухой воде» // *ДАН*. 2016. Т. 466. № 5. С. 554–558. <https://doi.org/10.7868/S0869565216050133> [Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. Self-preservation of methane hydrates produced in «dry water» // *Doklady Chem.* 2016. V. 466. N 2. P. 53–56. <https://doi.org/10.1134/S0012500816020038>].
- [17] Мельников В. П., Нестеров А. Н., Поденко Л. С., Решетников А. М. Влияние диоксида углерода на плавление подземного льда // *ДАН*. 2014. Т. 459. № 3. С. 337–339. <https://doi.org/10.7868/S0869565214330202> [Mel'nikov V. P., Nesterov A. N., Podenko L. S., Reshetnikov A. M. Influence of carbon dioxide on melting of underground ice // *Doklady Earth Sci.* 2014. V. 459. N 1. P. 1353–1355. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14110245>].
- [18] Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С. Кинетика образования гидратов пропана при плавлении льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 1. С. 47–54. <https://doi.org/10.31857/S0044461821010072> [Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S. Kinetics of propane hydrate formation from melting ice in frozen aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 1. P. 43–50. <https://doi.org/10.1134/S1070427221010079>].