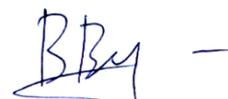


ОБОСОБЛЕННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ КРИОСФЕРЫ ЗЕМЛИ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ТЮМЕНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Власов Валерий Александрович

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ
ЗАДАЧ ТЕПЛОФИЗИКИ**

Специальность 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Тюмень – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Теоретическое описание химических реакций.....	8
1.1.1. Термодинамика	8
1.1.2. Кинетика.....	10
1.2. Теоретическое описание кинетики испарения.....	16
1.2.1. Формула Герца–Кнудсена	16
1.2.2. Диффузионная задача Стефана	18
1.2.3. Испарение сферической капли.....	19
1.2.4. Испарение сидячей капли	20
1.3. Теоретическое описание кинетики физической абсорбции	22
1.3.1. Растворение газа в перемешиваемой жидкости.....	22
1.3.2. Растворение газа в неподвижном слое жидкости.....	24
1.4. Теоретическое описание нуклеации	25
1.5. Теоретическое описание кинетики образования и диссоциации газовых гидратов	27
1.5.1. Образование газовых гидратов из жидкой воды	32
1.5.2. Образование газовых гидратов из льда	35
1.5.3. Диссоциация газовых гидратов на лед и газ	37
1.6. Выводы к первой главе	38
ГЛАВА 2. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ.....	39
2.1. Моделирование процессов испарения и конденсации в рамках теории химической кинетики.....	39
2.2. Кинетическая модель испарения жидкости из трубки Стефана: решение диффузионной задачи Стефана	48
2.3. Кинетическая модель испарения сферической капли.....	63
2.4. Кинетическая модель испарения сидячей капли.....	71
2.5. Выводы ко второй главе.....	86
ГЛАВА 3. АБСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ	88
3.1. Моделирование процессов абсорбции и десорбции в рамках теории химической кинетики.....	88
3.2. Растворение газа в перемешиваемой жидкости.....	91
3.2.1. Кинетическая модель	91
3.2.2. Экспериментальные исследования	96

3.3. Растворение газа в неподвижном слое жидкости.....	104
3.3.1. Кинетическая модель	104
3.3.2. Экспериментальные исследования	108
3.4. Выводы к третьей главе	113
ГЛАВА 4. НУКЛЕАЦИЯ.....	115
4.1. Теория нуклеации в рамках подхода активированного комплекса	115
4.2. Сравнение с классической теорией нуклеации и экспериментальными данными	117
4.3. Выводы к четвертой главе	125
ГЛАВА 5. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ	127
5.1. Кинетическая модель роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ.....	127
5.2. Упрощенная кинетическая модель образования газового гидрата из льда при постоянном давлении газа	135
5.3. Кинетическая модель образования газового гидрата из льда, учитывающая падение давления газа	147
5.4. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ, учитывающая микроструктуру льда	154
5.5. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти	165
5.6. Выводы к пятой главе.....	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	173
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	176
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	206
Приложение А. Экспериментальные данные	206
Приложение Б. Математические преобразования	209
Приложение В. Статистический анализ	214

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящей работе рассматриваются следующие теплофизические процессы: испарение и конденсация, абсорбция и десорбция, нуклеация, а также образование и диссоциация газовых гидратов. Изучение этих процессов крайне важно с научной и практической точки зрения.

Процессы испарения и конденсации можно считать самыми известными поверхностными явлениями, поскольку они повсеместно встречаются в природе. Эти процессы влияют на формирование погоды и климата [1, 2]. Большой практический интерес к ним связан с тем, что они имеют многочисленные инженерные, биологические и медицинские приложения [3–5]. Они играют важную роль в теплоэнергетике и пищевой промышленности. Существующий интерес к этим процессам также связан с изучением воздействия мощного лазерного излучения на вещество [6].

Процессы абсорбции и десорбции являются процессами массопередачи, при которых вещества переходят между фазами. Эти процессы активно применяются в химической и нефтехимической промышленности [7]. Они лежат в основе принципа действия абсорбционных преобразователей теплоты (тепловых насосов и холодильных машин), получивших широкое распространение [8, 9]. Также существует технология улавливания углекислого газа за счет абсорбции [10].

Нуклеация является процессом, с которого начинается образование новой фазы. Этот начальный этап во многом определяет, как быстро и качественно будет происходить фазовый переход первого рода. Нуклеация широко распространена в природе и технике. Она играет важную роль в возникновении атмосферных явлений, таких как образование облаков, дождя, снега и града [11–13]. Нуклеация находит практическое применение во многих сферах [14, 15]. Управление этим процессом позволяет оптимизировать свойства материалов и систем, делая его фундаментальным для науки и технологий.

Газовые гидраты – это кристаллические соединения клатратного типа, состоящие из молекул воды и газа. Данные соединения способны аккумулировать в себе большое количество газа. Благодаря этому свойству они вызывают большой практический интерес: предложено использовать газовые гидраты для хранения и транспортировки различных газов, очистки и разделения газовых смесей, опреснения морской воды и других целей [16–18]. Кроме того, значительные запасы природных газовых гидратов делают их перспективным энергетическим ресурсом [19].

С научной и практической точки зрения наибольшее значение имеет теоретическое описание кинетики указанных выше теплофизических процессов. На сегодняшний день уже

существует множество работ, посвященных такому описанию. Однако в настоящей работе предлагается оригинальный подход к теоретическому описанию кинетики этих процессов, основанный на применении теории химической кинетики.

Целью работы является разработка теоретического подхода к моделированию кинетики ряда теплофизических процессов (испарения и конденсации, абсорбции и десорбции, нуклеации, а также образования и диссоциации газовых гидратов), основанного на применении теории химической кинетики.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Применение формальной химической кинетики и теории активных столкновений к моделированию процессов испарения и конденсации.
2. Применение формальной химической кинетики к моделированию процессов абсорбции и десорбции.
3. Применение теории активированного комплекса к моделированию нуклеации.
4. Применение формальной химической кинетики к моделированию процессов образования и диссоциации газовых гидратов.
5. Проведение сравнения расчетных и экспериментальных данных для подтверждения достоверности разработанного подхода.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Установлено, что теория химической кинетики применима к процессам испарения и конденсации, абсорбции и десорбции, нуклеации, а также образования и диссоциации газовых гидратов.
2. Впервые экспериментальным путем определена зависимость коэффициента физической абсорбции от температуры. Установлено, что эта зависимость описывается уравнением Аррениуса.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретический подход, развитый в настоящей работе, расширяет представление о применимости химической кинетики в теплофизических процессах. Это открывает новые возможности для теоретического описания и моделирования этих процессов. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования кинетики теплофизических процессов в химической и пищевой промышленности, теплоэнергетике, экологии, метеорологии, медицине и материаловедении. Кроме того, эти результаты могут быть использованы для проектирования систем управления процессами, связанными с газовыми гидратами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретический подход, согласно которому процессы испарения и конденсации, абсорбции и десорбции, нуклеации, а также образования и диссоциации газовых

- гидратов описываются в рамках теории химической кинетики.
2. Кинетическая модель испарения жидкости из трубки Стефана.
 3. Кинетическая модель испарения сферической капли.
 4. Кинетическая модель испарения сидячей капли.
 5. Кинетическая модель растворения газа в перемешиваемой жидкости.
 6. Кинетическая модель растворения газа в неподвижном слое жидкости.
 7. Экспериментальные данные по кинетике растворения метана и углекислого газа в перемешиваемой воде, а также метана в неподвижном слое воды.
 8. Теория нуклеации в рамках подхода активированного комплекса.
 9. Кинетическая модель роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ.
 10. Кинетическая модель образования газового гидрата из льда при постоянном давлении газа.
 11. Кинетическая модель образования газового гидрата из льда, учитывающая падение давления газа.
 12. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ, учитывающая микроструктуру льда.
 13. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти.

Достоверность. В основе теоретического подхода и моделей, разработанных в настоящей работе, лежат хорошо установленные законы химической кинетики и диффузионного массопереноса. Модели были тщательно проверены через сопоставление с экспериментальными данными. Отличное согласие теоретических предсказаний с экспериментальными результатами подтверждает достоверность разработанных моделей и теоретического подхода в целом, а также их практическую применимость.

Апробация. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: X Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения” (Суздаль, 2018); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием “Актуальные вопросы теплофизики, энергетики и гидрогазодинамики в условиях Арктики” (Якутск, 2021); XI Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения” (Иваново, 2021); XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену (Минск, 2022); XVII Минский международный форум по тепло- и массообмену (Минск, 2024). Кроме того, результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на научных семинарах, проводимых в Институте криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН (Тюмень).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 22 работы [20–41], из них 14 работ

[20–33] – это статьи в рецензируемых журналах, включенных в Перечень ВАК.

Личный вклад автора. Все теоретические исследования выполнены лично автором, а экспериментальные исследования выполнены совместно с М. Ш. Мадыгуловым. Подготовка публикаций по итогам исследований проводилась лично автором или совместно с соавторами.

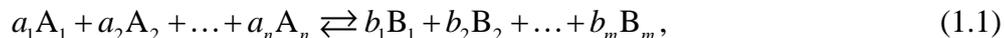
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Объем диссертации составляет 215 страниц, в том числе 69 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 414 наименований.

Благодарности. Автор выражает признательность доктору химических наук А. Н. Нестерову за создание творческой атмосферы, которая способствовала развитию теоретических идей, изложенных в диссертации. Также автор благодарит кандидата химических наук М. Ш. Мадыгулова за существенную помощь в проведении экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Теоретическое описание химических реакций

Рассмотрим химическую реакцию в общем виде:



где A_1, A_2, \dots, A_n и B_1, B_2, \dots, B_m – некоторые вещества; a_1, a_2, \dots, a_n и b_1, b_2, \dots, b_m – стехиометрические коэффициенты. В уравнении (1.1) реакция, идущая слева направо, называется прямой реакцией, а реакция, идущая справа налево, называется обратной реакцией. Если в уравнении (1.1) скорость прямой реакции выше, чем скорость обратной реакции, то из веществ A_1, A_2, \dots, A_n будут образовываться вещества B_1, B_2, \dots, B_m . В этом случае вещества A_1, A_2, \dots, A_n называются реагентами, а вещества B_1, B_2, \dots, B_m – продуктами реакции.

В ходе любой химической реакции изменяется количество молей n каждого вещества, участвующего в реакции. Такое изменение связано со стехиометрией реакции. Для задания изменений количества молей реагентов и продуктов конкретной химической реакции требуется только один параметр ζ , который называется степенью полноты реакции. Для реакции (1.1) этот параметр определяется как

$$\frac{dn_{A_1}}{-a_1} = \frac{dn_{A_2}}{-a_2} = \dots = \frac{dn_{A_n}}{-a_n} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \frac{dn_{B_2}}{b_2} = \dots = \frac{dn_{B_m}}{b_m} = d\zeta. \quad (1.2)$$

Переменная $d\zeta$ выражает все мольные изменения, обусловленные химической реакцией.

При теоретическом описании химических реакций важно различать гомогенные и гетерогенные реакции. Гомогенными называют реакции, протекающие в объеме одной фазы: в смеси газов, в жидком растворе или, реже, в твердой фазе. К гетерогенным относят реакции, протекающие на границе двух фаз.

Ниже представлено краткое изложение основ термодинамики и кинетики химических реакций, основанное на материале из научных изданий [42–52]. Более подробное описание можно найти в указанных источниках.

1.1.1. Термодинамика

В ходе любой химической реакции поглощается или выделяется тепло. Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются эндотермическими, а реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими. Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния реагентов и продуктов реакции. Таким образом, тепловой

эффект конкретной химической реакции является ее характеристикой. Химические реакции, как правило, протекают при постоянном давлении, и поэтому в качестве теплового эффекта химической реакции чаще всего выступает энтальпия реакции H . В соответствии с общими правилами знаков для переданной теплоты для эндотермических реакций энтальпия реакции положительна ($H > 0$), а для экзотермических реакций отрицательна ($H < 0$).

Важную роль в термодинамике химических реакций играет такая величина, как химическое сродство A . Для химической реакции (1.1) химическое сродство определяется следующим образом:

$$A = \sum_{k=1}^n a_k \mu_{A_k} - \sum_{k=1}^m b_k \mu_{B_k}, \quad (1.3)$$

где μ_{A_k} и μ_{B_k} – химические потенциалы веществ A_1, A_2, \dots, A_n и B_1, B_2, \dots, B_m соответственно. Знак химического сродства указывает направление химической реакции. Если $A > 0$, то реакция (1.1) идет слева направо, а если $A < 0$, то реакция (1.1) идет справа налево. При $A = 0$ прямая и обратная реакции компенсируют друг друга, что соответствует состоянию равновесия. Таким образом, химическое сродство является движущей силой химических реакций. Если химическое сродство отлично от нуля, то система не находится в термодинамическом равновесии, и химические реакции продолжают, вынуждая систему эволюционировать к равновесному состоянию. Скорость увеличения энтропии S_{rxn} в ходе химической реакции можно выразить через химическое сродство A как

$$\frac{dS_{\text{rxn}}}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} \geq 0, \quad (1.4)$$

где T – температура; t – время. Из выражения (1.4) видно, что химическое сродство есть понятие, которое связывает необратимые химические реакции с энтропией. В химическую термодинамику понятие о химическом сродстве (равно как и понятие о степени полноты реакции) ввел бельгийский физик Т. де Донде [53]. Позже представление о химическом сродстве развил в своих работах его ученик И. Р. Пригожин.

Из выражения (1.3) видно, что в рамках химической термодинамики движущей силой химических реакций является разность химических потенциалов между реагентами и продуктами реакции. При этом следует отметить, что в рамках классической термодинамики движущей силой фазовых переходов первого рода является разность химических потенциалов между старой и новой фазами. Данное наблюдение свидетельствует о том, что химические реакции и фазовые переходы первого рода описываются сходным образом в рамках термодинамики. Это, в свою очередь, указывает на то, что кинетика этих процессов также может описываться сходным образом.

1.1.2. Кинетика

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций, механизмы их протекания и факторы, влияющие на реакционные процессы. Скорость химической реакции v есть изменение степени полноты реакции со временем:

$$v = \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.5)$$

Скорость химической реакции зависит от размеров реакционной системы, поэтому более удобной характеристикой интенсивности протекания реакции является удельная скорость реакции (или производительность реакции) r . Для гомогенной реакции

$$r = \frac{d\xi}{Vdt}, \quad (1.6)$$

а для гетерогенной реакции

$$r = \frac{d\xi}{Sdt}, \quad (1.7)$$

где V – объем, в котором протекает гомогенная реакция; S – площадь поверхности, на которой протекает гетерогенная реакция.

Формальная кинетика. Скорость химической реакции описывается формальной кинетикой, которая изучает эмпирические зависимости между скоростью реакции и концентрациями реагентов, температурой и другими внешними факторами. Основным законом формальной кинетики является закон действующих масс, который утверждает, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. В уравнении (1.1) для прямой реакции он формулируется как

$$r_1 = k_1 \prod_{k=1}^n c_{A_k}^{a_k}, \quad (1.8)$$

а для обратной реакции как

$$r_2 = k_2 \prod_{k=1}^m c_{B_k}^{b_k}, \quad (1.9)$$

где r_1 и r_2 – производительности прямой и обратной реакций соответственно; k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; c_{A_k} и c_{B_k} – молярные концентрации веществ A_k и B_k соответственно. Если химическая реакция является гомогенной, то значения молярных концентраций c_{A_k} и c_{B_k} соответствуют их значениям в объеме, где протекает реакция. Если же химическая реакция является гетерогенной, то значения молярных концентраций c_{A_k} и c_{B_k} принимают их значения у поверхности, на которой

протекает реакция. В последнем случае скорость химической реакции в значительной степени будет зависеть от интенсивности массопереноса веществ, вступающих в реакцию [54]. Показатели степени a_k и b_k в уравнениях (1.8) и (1.9), совпадающие со стехиометрическими коэффициентами, называют порядками реакции по веществам A_k и B_k соответственно. Сумма

$$a = \sum_{k=1}^n a_k \quad (1.10)$$

называется общим порядком прямой реакции, а сумма

$$b = \sum_{k=1}^m b_k \quad (1.11)$$

называется общим порядком обратной реакции.

Строго говоря, уравнения (1.8) и (1.9) справедливы только для простых (элементарных) химических реакций, то есть для реакций, происходящих за одну элементарную стадию. Однако для сложных химических реакций, состоящих из нескольких элементарных стадий, на каждой из которых образуются промежуточные продукты, закон действующих масс также остается справедливым. Для сложной реакции уравнения (1.8) и (1.9) запишутся в виде

$$r_1 = k_1 \prod_{k=1}^n c_{A_k}^{v_k} \quad (1.12)$$

и

$$r_2 = k_2 \prod_{k=1}^m c_{B_k}^{v'_k}, \quad (1.13)$$

где v_k и v'_k – экспериментально определяемые порядки реакции по веществам A_k и B_k соответственно. Значения v_k и v'_k могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами и не обязательно являются целочисленными.

Константы скоростей реакций k_1 и k_2 зависят от природы реагирующих веществ, их агрегатного состояния и температуры, но не зависят от концентраций реагирующих веществ. Для большинства химических реакций зависимость констант скоростей реакций k_1 и k_2 от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (1.14)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (1.15)$$

где k_{10} и k_{20} – предэкспоненциальные множители; E_1 и E_2 – энергии активации прямой и обратной реакций соответственно; R – универсальная газовая постоянная. Каждая конкретная химическая реакция характеризуется своим набором параметров k_{10} , E_1 , k_{20} и E_2 . Если

скорость прямой реакции выше, чем скорость обратной реакции, то энергии активации прямой и обратной реакций связаны с тепловым эффектом реакции соотношением

$$H = E_1 - E_2. \quad (1.16)$$

Из выражения (1.16) следует, что при $E_1 > E_2$ происходит эндотермическая реакция, а при $E_1 < E_2$ – экзотермическая. Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан только для элементарных реакций. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также удовлетворительно подчиняется этому уравнению. Однако нужно иметь в виду, что для сложных реакций энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса часто не имеют определенного физического смысла.

Производительность всей реакции (1.1) определяется как

$$r = r_1 - r_2. \quad (1.17)$$

В выражении (1.17) величины r_1 и r_2 задаются с помощью выражений (1.8) и (1.9) в случае простых реакций и с помощью выражений (1.12) и (1.13) в случае сложных реакций. Химическое сродство реакции (1.1) выражается через скорости r_1 и r_2 следующим образом:

$$A = RT \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right). \quad (1.18)$$

Выражение (1.18) выполняется только для простых химических реакций, скорости которых определяются стехиометрией.

Формальная кинетика не рассматривает механизмы химических реакций, а лишь оперирует эмпирическими законами и уравнениями. Однако эти механизмы можно понять в рамках теории активных столкновений и теории активированного комплекса, которые объясняют, как молекулы взаимодействуют на молекулярном уровне, что позволяет более точно предсказывать кинетические параметры реакций.

Теория активных столкновений. В основе теории активных столкновений лежит представление о том, что элементарная химическая реакция происходит при столкновении молекул, которые обладают достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции. Чтобы произошла реакция, молекулы в момент столкновения должны обладать некоторым минимальным избытком энергии, называемым энергией активации. В теории активных столкновений считается, что акт превращения начальных веществ в конечные продукты совершается исключительно в момент столкновения активных молекул и протекает мгновенно. Также в этой теории считается, что движение молекул подчиняется законам кинетической теории.

В качестве примера рассмотрим элементарную бимолекулярную одностороннюю реакцию в смеси идеальных газов:



где A и B – некоторые молекулы. В рамках теории активных столкновений можно получить следующее выражение для константы скорости такой реакции:

$$k = \frac{Z}{N_A c_A c_B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = N_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.20)$$

где

$$Z = N_A^2 c_A c_B \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}}, \quad (1.21)$$

$$\sigma_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)^2, \quad (1.22)$$

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (1.23)$$

Здесь Z – число столкновений между молекулами A и B , происходящих в единицу времени в единице объема; E – минимальная кинетическая энергия относительного движения двух сталкивающихся молекул A и B в системе центра масс, необходимая для преодоления потенциального барьера и образования продуктов реакции; c_A и c_B – молярные концентрации молекул A и B соответственно; σ_{AB} – сечение столкновения; d_A и d_B – диаметры молекул A и B соответственно; μ_{AB} – приведенная масса; m_A и m_B – массы молекул A и B соответственно; N_A – постоянная Авогадро; k_B – постоянная Больцмана. Из уравнения (1.20) видно, что в рамках теории активных столкновений такие параметры уравнения Аррениуса, как предэкспоненциальный множитель и энергия активации, обладают определенным физическим смыслом, что позволяет рассматривать уравнение (1.20) как теоретическое обоснование уравнения Аррениуса.

Энергия активации в теории активных столкновений не вычисляется, а определяется опытным путем по зависимости скорости реакции от температуры. При этом предэкспоненциальный множитель рассчитывается в рамках этой теории. Однако реакции, для которых экспериментально найденные предэкспоненциальные множители совпадают с рассчитанными, встречаются редко. Чаще всего предэкспоненциальные множители, рассчитанные теоретически, значительно превышают экспериментальные значения. В связи с этим в уравнение (1.20) вводится множитель P , учитывающий отклонение теоретических расчетов от опытных данных. Этот множитель называется стерическим фактором. С учетом стерического фактора уравнение (1.20) принимает вид

$$k = \frac{PZ}{N_A c_A c_B} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1.24)$$

Чтобы активные молекулы могли прореагировать друг с другом, они должны быть ориентированы в пространстве определенным образом. Стерический фактор в большинстве случаев характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации молекул при столкновении. Кроме того, стерический фактор характеризует вероятность реакции вследствие туннельного эффекта.

Теория активных столкновений с ее сравнительно простой трактовкой объясняет много разнообразных факторов. Но вместе с тем из-за своей схематичности она часто приводит к противоречиям с опытом. Многих недостатков теории активных столкновений лишена теория активированного комплекса.

Теория активированного комплекса. Элементарная химическая реакция характеризуется тем, что начальная конфигурация атомов при непрерывном изменении межатомных расстояний переходит в конечную конфигурацию. При этом считается, что существует некоторая промежуточная конфигурация, которая является критической для данной реакции. Если система ее достигла, то имеется большая вероятность того, что реакция будет завершена. Эту критическую конфигурацию называют активированным комплексом или переходным состоянием. Например, реакция (1.19) в рамках теории активированного комплекса запишется как



где AB^* – активированный комплекс.

Изменение потенциальной энергии системы в ходе элементарного акта химической реакции можно представить графически, отложив по оси абсцисс параметр, называемый координатой реакции. Под координатой реакции понимают параметр, который изменяется в процессе реакции, например, длина связей, угол между атомами, расстояние между атомами, распределение заряда и другие характеристики. На рис. 1.1 показано изменение потенциальной энергии для реакции (1.25). Из данного рисунка видно, что в теории активированного

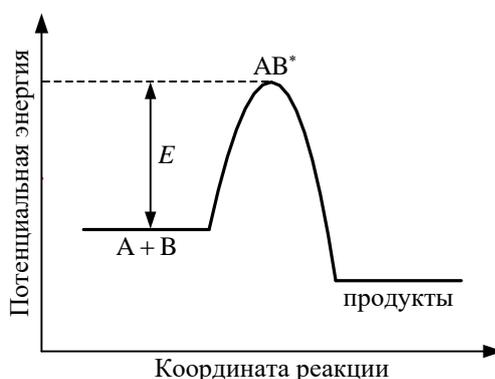


Рис. 1.1. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции (1.25).

комплекса, в отличие от теории активных столкновений, на вершине энергетического барьера находится активированный комплекс. Таким образом, в теории активированного комплекса энергия активации E представляет собой разницу во внутренней энергии между активированным комплексом и исходными веществами. Также из рис. 1.1 можно понять механизм влияния катализатора/ингибитора на скорость химической реакции. Так, в рамках теории активированного комплекса катализатор/ингибитор изменяет путь реакции, снижая/повышая энергию активации. Это ускоряет/замедляет реакцию, не изменяя ее конечный результат.

Количественную теорию, основанную на концепции активированного комплекса, независимо предложили в 1935 году Г. Эйринг [55, 56], а также М. Эванс и М. Поланьи [57]. Данная теория называется теорией абсолютных скоростей реакций или теорией активированного комплекса. В ней активированный комплекс рассматривается как обыкновенная молекула, обладающая обычными термодинамическими свойствами, за исключением того, что движение в одном направлении, а именно вдоль координаты реакции, приводит к ее распаду с определенной скоростью. Кроме того, в этой теории предполагается, что активированные комплексы во время реакции находятся с исходными веществами в состоянии, близком к равновесию.

В рамках теории активированного комплекса получено следующее выражение для скорости химической реакции:

$$r = \chi \frac{k_B T}{h} c^*, \quad (1.26)$$

где c^* – количество активированных комплексов в единице объема; χ – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения; h – постоянная Планка. Трансмиссионный коэффициент χ численно равен доле активированных комплексов, распадающихся на конечные продукты реакции ($1-\chi$ активированных комплексов распадается на исходные вещества). Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице. Из выражения (1.26) следует, что частота перехода активированных комплексов через энергетический барьер равна $k_B T/h$. Данная частота является универсальной, поскольку она зависит только от температуры и не зависит от природы реагирующих веществ.

Константа скорости реакции в рамках теории активированного комплекса задается как

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^* = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right), \quad (1.27)$$

где K^* – константа равновесия между реагирующими веществами и активированным комплексом; ΔG^* , ΔS^* , ΔH^* – разности в энергии Гиббса, энтропии и энтальпии между

активированным комплексом и реагирующими веществами соответственно. Константу равновесия K^* в уравнении (1.27) можно рассчитать в рамках статистической механики, выразив ее через статистические суммы. Например, выражение для константы скорости реакции (1.25) запишется в виде

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^* = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (1.28)$$

где

$$K^* = \frac{c^*}{c_A c_B}. \quad (1.29)$$

Здесь c_A и c_B – количества молекул А и В в единице объема соответственно; Q^* – статистическая сумма активированного комплекса без одной внутренней поступательной степени свободы; Q_A и Q_B – статистические суммы молекул А и В соответственно; E_0 – энергия активации реакции при абсолютном нуле температуры.

1.2. Теоретическое описание кинетики испарения

Ниже приведена формула Герца–Кнудсена, которая используется для описания кинетики испарения и конденсации. Также ниже отдельно рассмотрены случаи испарения жидкости из трубки Стефана, испарения сферической капли и испарения сидячей капли.

1.2.1. Формула Герца–Кнудсена

Кинетическое уравнение, описывающее процессы испарения и конденсации, можно получить в рамках элементарной молекулярно-кинетической теории [58–60]. Для этого необходимо вычислить скорости испарения и конденсации. Скорость конденсации можно считать численно равной числу молекул пара, падающих на единичную площадь поверхности жидкости в единицу времени из идеального газа. Такое число молекул определяется следующим выражением:

$$v = \frac{1}{4} c^{(s)} N_A \bar{v} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1.30)$$

где

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (1.31)$$

Здесь $c^{(s)}$ – молярная концентрация пара у поверхности жидкости; \bar{v} – средняя скорость движения молекул пара; p – давление пара у поверхности жидкости; m – масса молекулы

пара; M – молярная масса пара. Скорость же испарения можно определить из условия равновесия жидкости с насыщенным паром, считая, что в равновесии число молекул пара, падающих на поверхность жидкости из насыщенного пара, равно числу молекул, вылетающих с этой поверхности. Таким образом, выражение для результирующей скорости можно записать как

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T_g}} - \frac{P_{l-v}}{\sqrt{2\pi m k_B T_l}}, \quad (1.32)$$

где T_g и T_l – температуры газовой фазы и жидкости у поверхности жидкости соответственно; P_{l-v} – давление равновесия жидкость–пар.

При выводе формулы (1.32) предполагалось, что каждое столкновение молекулы пара с поверхностью жидкости приводит к ее захвату. Однако многочисленные эксперименты показали, что поверхностью жидкости может захватываться лишь часть молекул пара α . Величина α называется коэффициентом конденсации, и она численно равна доле сконденсировавшихся молекул пара от общего числа молекул пара, падающих на поверхность жидкости. Также при испарении и конденсации часто можно считать, что $T_g = T_l$. С учетом этих замечаний формулу (1.32) можно переписать следующим образом:

$$r = \frac{dn_v}{Sdt} = -\frac{dn_l}{Sdt} = \frac{\alpha(p_{l-v} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (1.33)$$

где n_v и n_l – количества молей пара и жидкости соответственно; S – площадь поверхности жидкости. Формула (1.33) известна как формула Герца–Кнудсена. Она описывает как кинетику испарения (при $p_{l-v} > p$), так и кинетику конденсации (при $p_{l-v} < p$). Справедливость данной формулы подтверждена экспериментально. При использовании формулы Герца–Кнудсена коэффициент конденсации α обычно воспринимается как эмпирическая постоянная.

При выводе уравнения (1.33) считалось, что пар вблизи поверхности жидкости макроскопически неподвижен. В работах [61–63] было учтено движение пара в направлении нормали к поверхности жидкости. Результатом этих работ является уравнение вида

$$r = \frac{\alpha}{1 - 0.5\alpha} \frac{(p_{l-v} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}}. \quad (1.34)$$

В работах [64, 65] решалось уравнение Больцмана применительно к случаю испарения и конденсации. В результате такого решения было получено уравнение

$$r = \frac{\alpha}{1 - 0.4\alpha} \frac{(p_{l-v} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}}. \quad (1.35)$$

Формулы (1.34) и (1.35) являются модификациями формулы Герца–Кнудсена (1.33). Формула для расчета скоростей испарения и конденсации, альтернативная формуле Герца–Кнудсена,

была получена в работе [66] методами квантово-механической статистической теории. Кроме того, процессы испарения и конденсации активно моделируются с помощью методов молекулярной динамики [67–75].

Среди работ, посвященных моделированию кинетики испарения и конденсации, особо выделяются работы [76–78]. Эти работы примечательны тем, что в них была применена теория активированного комплекса. Так, в работах [76, 77] было показано, что применение теории активированного комплекса для описания процессов испарения и конденсации приводит к формуле Герца–Кнудсена. В работе [78] с помощью теории активированного комплекса было получено выражение для коэффициента конденсации.

1.2.2. Диффузионная задача Стефана

В конце XIX века Й. Стефан рассмотрел задачу об испарении жидкости из вертикальной трубки с открытым концом в окружающий газ [79]. Данная задача является классической задачей с подвижной границей, и называется она диффузионной задачей Стефана [80].

Испарительную трубку с открытым концом часто называют трубкой Стефана. Как правило, у открытого конца этой трубки устанавливают не сильный поток окружающего газа, который уносит молекулы пара, достигшие вершины трубки (рис. 1.2(а)). Существуют также трубки Стефана, у открытого конца которых поток окружающего газа отсутствует (рис. 1.2(б)). Трубка Стефана имеет множество применений. Например, она используется для определения бинарных коэффициентов диффузии в газовых смесях [81–85]. Кроме того, она используется в термогравиметрическом анализе для определения давления насыщенного пара различных жидкостей [86–92].

Различные аспекты процесса испарения жидкости из трубки Стефана активно исследуются экспериментально и теоретически [93]. На сегодняшний день существует ряд кинетических моделей этого процесса, основанных на использовании уравнения диффузии [79,

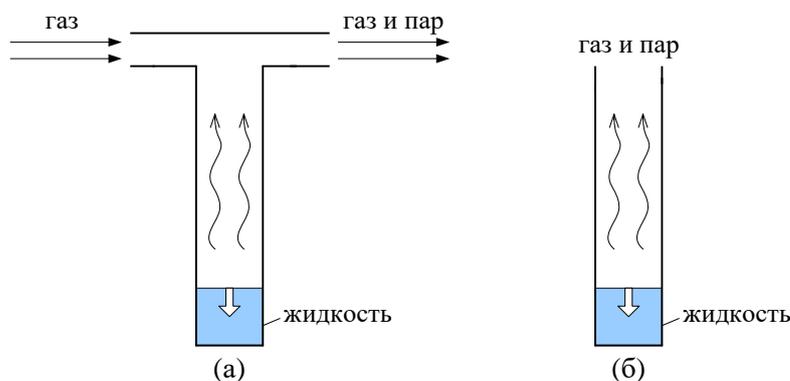


Рис. 1.2. Схематичное изображение трубки Стефана с потоком газа у открытого конца (а) и без него (б).

81, 94, 95]. Во всех этих моделях считается, что парциальное давление пара у поверхности жидкости равняется давлению насыщенного пара, и процесс испарения жидкости контролируется только массопереносом молекул пара через газовую фазу внутри трубки Стефана. Однако данное предположение справедливо только для легко испаряющихся жидкостей. Для трудно испаряющихся жидкостей, которые характеризуются малым коэффициентом конденсации, парциальное давление пара у поверхности жидкости может не равняться давлению насыщенного пара. В этом случае процесс испарения жидкости будет контролироваться не только массопереносом молекул пара через газовую фазу внутри трубки Стефана, но также и внутренней кинетикой процесса испарения жидкости.

1.2.3. Испарение сферической капли

Задачу об испарении сферической капли в окружающий газ впервые рассмотрел Дж. Максвелл [96]. Максвелл описал стационарное испарение капли, предположив, что скорость ее испарения полностью определяется скоростью диффузии пара в окружающем газе, и что концентрация пара у поверхности капли равна концентрации пара при равновесии жидкость–пар. В результате Максвелл получил следующее выражение для скорости испарения капли:

$$I_0 = 4\pi RD(c_{\text{eq}} - c_{\infty}), \quad (1.36)$$

где R – радиус капли; D – коэффициент диффузии пара в газовой фазе; c_{eq} – молярная концентрация пара при равновесии жидкость–пар; c_{∞} – молярная концентрация пара вдали от капли.

Формула Максвелла (1.36) неприменима для капель, чей размер не намного больше средней длины свободного пробега молекул пара λ . Это связано с тем, что для таких капель необходимо принимать во внимание скачок концентрации пара у их поверхности [97]: концентрация пара у поверхности мелких капель будет ниже, чем концентрация пара при равновесии жидкость–пар. Скачок концентрации пара у поверхности испарения является кинетическим эффектом. Поэтому корректная модель испарения мелких капель должна содержать кинетическое описание процесса испарения. Модель, позволяющую найти приближенное выражение для скорости испарения сферических капель в широком диапазоне изменения числа Кнудсена $\text{Kn} = \lambda/R$, предложил Н. А. Фукс [98].

Фукс предположил, что вблизи сферической капли существует кинетический слой толщиной δ , в котором описание процесса испарения ведется на базе кинетической теории с использованием формулы Герца–Кнудсена. При этом только после бесстолкновительного переноса молекул пара через кинетический слой они начинают диффундировать через

окружающий газ. В результате Фукс получил выражение для скорости испарения капли вида

$$I_F = \frac{I_0}{1 + \frac{4D}{\alpha \bar{v} R} - \frac{\delta}{R + \delta}}. \quad (1.37)$$

В выражении (1.37) обычно полагают, что $\delta \approx \lambda$. Важно отметить, что во всем диапазоне чисел Кнудсена формула Фукса (1.37) по точности не уступает результатам, полученным с привлечением строгой кинетической теории [99, 100]. Также эта формула при малых и больших числах Кнудсена дает правильные выражения: при малых числах Кнудсена формула Фукса переходит в формулу Максвелла (1.36), а при больших числах Кнудсена формула Фукса переходит в формулу Герца–Кнудсена.

Часто при моделировании процесса испарения сферической капли в окружающий газ следует учитывать различные факторы, такие как плавучесть пара, стефановский поток, интенсивный нагрев, поток окружающего газа и другие. Однако при выводе формул (1.36) и (1.37) эти факторы не были учтены. Модели испарения сферической капли в окружающий газ с учетом различных факторов были разработаны в работах [101–110].

1.2.4. Испарение сидячей капли

Испарение капель, находящихся на твердой подложке – это комплексное явление. Поэтому изучаются различные аспекты этого явления [111–115]. Однако наиболее важным является изучение кинетики процесса испарения сидячей капли.

В процессе испарения сидячей капли меняется ее геометрическая форма. Многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что существуют три стадии испарения сидячей капли, которые, как правило, идут последовательно друг за другом (рис. 1.3). Изначально сидячая капля испаряется так, что сохраняется неизменным ее радиус пятна контакта с подложкой (радиус контакта). На этой стадии (которую часто называют пиннингом) линия контакта капли с подложкой остается закрепленной, и уменьшается только угол смачивания θ . Далее наступает стадия испарения сидячей капли, на которой остается неизменным угол смачивания, но уменьшается уже радиус контакта a . После этих двух стадий наступает смешанная стадия, на которой уменьшается как радиус a , так и угол θ . Следует отметить, что на практике при испарении сидячей капли могут наблюдаться от одной до трех из перечисленных стадий.

Испарение сферической капли радиусом R в окружающий газ в диффузионном режиме описывается формулой Максвелла (1.36), которую можно записать как

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{4\pi RDM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\infty}), \quad (1.38)$$

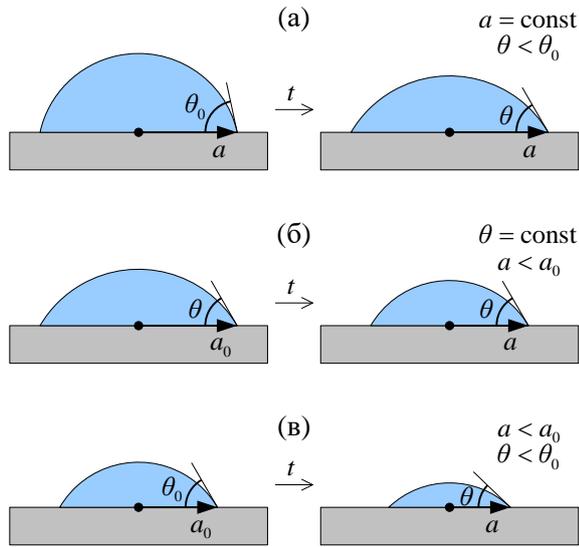


Рис. 1.3. Стадии испарения сидячей капли: стадия с постоянным радиусом контакта (а), стадия с постоянным углом смачивания (б) и смешанная стадия (в).

где V – объем капли; M – молярная масса испаряющегося вещества; ρ – массовая плотность жидкости. В 1977 году Р. Пикнетт и Р. Бексон [116] предложили использовать формулу (1.38) для описания испарения сидячей капли в форме шарового сегмента, изменив ее следующим образом:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{4\pi RDM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\infty}) f(\theta), \quad (1.39)$$

где R – радиус сферы, которая образует шаровой сегмент; $f(\theta)$ – некоторая функция от угла смачивания. Формула (1.39) используется сейчас как основная для описания кинетики испарения сидячей капли в окружающий газ, и большинство известных на сегодняшний день моделей испарения сидячей капли базируется на этой формуле.

Основная теоретическая задача при использовании формулы (1.39) состоит в определении коррекционного параметра $f(\theta)$. Впервые выражение для этого параметра было получено в работе [116] через аналогию с задачей электростатики. Используя общее решение электростатической задачи из монографии [117], было получено выражение для параметра $f(\theta)$ через тороидальные координаты [118, 119]. Через биполярные координаты выражение для параметра $f(\theta)$ получено в работе [120]. Также выражения для параметра $f(\theta)$ были получены в работах [121–125].

На кинетику испарения сидячей капли могут влиять различные факторы: конвекция Марангони [126, 127], тепловые эффекты [128], поток Стефана [129] и другие. Эти факторы требуют своего теоретического описания. Однако первостепенная теоретическая задача при описании процесса испарения сидячей капли состоит в получении основного кинетического

уравнения для этого процесса. В этой связи возникает вопрос о том, насколько корректно уравнение (1.39) описывает кинетику испарения сидячей капли.

Формула (1.39) была записана лишь по аналогии с формулой (1.38) и не может считаться полностью обоснованной. Эта формула просто постулируется и ниоткуда не выводится. Поэтому по своей природе уравнение (1.39) является полуэмпирическим. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что нет однозначного выражения для параметра $f(\theta)$. Таким образом, все модели испарения сидячей капли, которые базируются на формуле (1.39), нельзя считать полноценными и достоверными. Необходимо разработать строгую модель испарения сидячей капли, в рамках которой будет получено кинетическое уравнение, являющееся альтернативой полуэмпирическому уравнению (1.39).

1.3. Теоретическое описание кинетики физической абсорбции

Абсорбцией называют процесс поглощения одного вещества другим. Самым распространенным видом абсорбции является растворение газа в жидкости. Абсорбция бывает физическая и химическая. При физической абсорбции газ растворяется в жидкости без химической реакции между компонентами. Главной особенностью физической абсорбции является ее обратимость: газ можно удалить из жидкости, изменяя температуру или давление – этот процесс называют десорбцией. При химической абсорбции между растворенным газом и жидкостью происходит химическая реакция, в результате которой в объеме жидкости образуются новые химические соединения. Химическая абсорбция чаще всего необратима. Ниже отдельно рассмотрены два случая: физическая абсорбция газа перемешиваемой жидкостью и физическая абсорбция газа неподвижным слоем жидкости.

1.3.1. Растворение газа в перемешиваемой жидкости

Экспериментально установлено, что скорость физической абсорбции газа жидкостью при ее интенсивном перемешивании выражается следующим образом [130, 131]:

$$r = \frac{dn_s}{Sdt} = k(c_{\text{eq}} - c_s), \quad (1.40)$$

где n_s – количество молей растворенного газа; k – коэффициент физической абсорбции; c_{eq} – молярная концентрация растворенного газа, находящегося в равновесии с газом в газовой фазе; c_s – молярная концентрация растворенного газа в объеме жидкости. Раствор газа в жидкости является разбавленным, и поэтому равновесная концентрация c_{eq} определяется из соотношения

$$c_{\text{eq}} = \frac{\rho x_{\text{eq}}}{M}, \quad (1.41)$$

где x_{eq} – мольная доля растворенного газа, находящегося в равновесии с газом в газовой фазе; M – молярная масса жидкости. В случае идеального газа величина x_{eq} находится из закона Генри

$$x_{\text{eq}} = \frac{p}{H}, \quad (1.42)$$

а в случае реального газа величина x_{eq} находится из уравнения Кричевского–Казарновского

$$x_{\text{eq}} = \frac{f}{H} \exp\left(-\frac{v_g^\infty (p - p_{l,v})}{RT}\right). \quad (1.43)$$

Здесь p – давление газа в газовой фазе; f – летучесть газа; H – константа Генри; v_g^∞ – парциальный молярный объем растворенного в жидкости газа при бесконечном разведении. Главная теоретическая задача при использовании формулы (1.40) состоит в получении выражения для величины k .

На сегодняшний день существует ряд моделей физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью [7, 130, 132–134], в рамках которых получены выражения для величины k . Все эти модели базируются на предположении, что внутри жидкости имеется распределение концентрации растворенного газа: принимается, что концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость равняется c_{eq} , а вдали от поверхности раздела эта концентрация равна c_s . Согласно этому в существующих моделях считается, что коэффициент физической абсорбции k – это коэффициент массоотдачи газа в жидкости.

Исторически первой и наиболее простой моделью физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью является пленочная модель [135, 136]. Согласно этой модели вблизи поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка толщиной δ . В то время как состав основной массы перемешиваемой жидкости однороден, концентрация растворенного газа в пленке снижается от c_{eq} у поверхности жидкости до c_s у плоскости, разделяющую пленку и основную массу жидкости. Конвекция в пленке полностью отсутствует, и перенос растворенного газа через нее осуществляется исключительно посредством молекулярной диффузии. Эта модель приводит к следующему выражению для величины k :

$$k = \frac{D}{\delta}, \quad (1.44)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии газа в жидкости. Пленочная модель не является реалистичной, поскольку она исходит из упрощенных представлений и не учитывает влияние

движения жидкости вблизи поверхности раздела газ–жидкость на перенос вещества. Поэтому были разработаны более сложные модели, учитывающие такое движение жидкости: модель проникновения [137] и модель обновления поверхности [138–140]. В рамках этих моделей также получены выражения для величины k . Кроме того, выражения для этой величины были получены в рамках других моделей [141–153], которые являются модификациями перечисленных моделей.

Предположение о том, что внутри интенсивно перемешиваемой жидкости имеется распределение концентрации растворенного газа, делается в существующих моделях исходя из вида уравнения (1.40), которое напоминает граничное условие Ньютона–Рихмана. Однако при интенсивном перемешивании жидкости естественно считать, что молекулы растворенного газа распределены по всему объему жидкости равномерно. Таким образом, существующие на сегодняшний день модели физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью нельзя считать полностью обоснованными и корректными, поскольку они основываются на неверной интерпретации уравнения (1.40). Поэтому необходимо разработать такую модель физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью, которая бы приводила к уравнению (1.40), но в которой при этом предполагалось бы, что распределение концентрации растворенного газа внутри жидкости при ее интенсивном перемешивании отсутствует. Данная модель будет в большей степени соответствовать физике процесса, чем существующие модели.

1.3.2. Растворение газа в неподвижном слое жидкости

Подход, основанный на изучении кинетики растворения газа в неподвижном слое жидкости, лежит в основе экспериментального метода, с помощью которого определяют значения коэффициента молекулярной диффузии газа в различных жидкостях [154, 155]. Такой экспериментальный метод определения коэффициента молекулярной диффузии газа в жидкости является наиболее распространенным. Суть этого метода состоит в сравнении между собой экспериментальных и расчетных данных. Это является одной из причин, по которой необходимо иметь математическую модель растворения газа в неподвижном слое жидкости.

При растворении молекулы газа проникают из газовой фазы в жидкость через поверхность раздела газ–жидкость. Если жидкость интенсивно не перемешивается, то эти молекулы затем диффундируют от поверхности раздела газ–жидкость вглубь жидкости. Поэтому задача о растворении газа в неподвижном слое жидкости является диффузионной задачей. В этом случае необходимо решать уравнение диффузии для газа в слое жидкости.

Основная сложность при математической формулировке задачи о растворении газа в неподвижном слое жидкости состоит в постановке граничного условия на поверхности раздела газ–жидкость. В простейшем случае принимается, что концентрация газа в жидкости у

поверхности раздела газ–жидкость $c_s^{(i)}$ равняется равновесной концентрации газа в жидкости c_{eq} [156–158]. Такое граничное условие справедливо, когда на кинетику растворения газа в неподвижном слое жидкости влияет только интенсивность диффузии газа через этот слой, которая характеризуется коэффициентом молекулярной диффузии газа в жидкости. В общем случае на поверхности раздела газ–жидкость записывается граничное условие следующего вида [159–162]:

$$j^{(i)} = k(c_{eq} - c_s^{(i)}), \quad (1.45)$$

где $j^{(i)}$ – величина плотности молярного потока газа в слое жидкости у поверхности раздела газ–жидкость; k – коэффициент массоотдачи газа через поверхность раздела газ–жидкость. Корректность постановки граничного условия (1.45) сомнительна, если под величиной k понимается именно коэффициент массоотдачи газа через поверхность раздела газ–жидкость. Такая трактовка величины k несостоятельна, поскольку обе величины c_{eq} и $c_s^{(i)}$, входящие в это граничное условие, определяются в самой жидкости. В этом случае для обоснования граничного условия (1.45) необходимо использовать пленочную модель, что является избыточным для рассматриваемой задачи. Таким образом, в граничном условии (1.45) величина k не может являться коэффициентом массоотдачи газа через поверхность раздела газ–жидкость. Для того чтобы это граничное условие было корректным, необходимо переопределить величину k в нем. Для этого требуется разработать новую более корректную модель растворения газа в неподвижном слое жидкости.

1.4. Теоретическое описание нуклеации

Перевод вещества в метастабильное состояние делает возможным протекание в нем фазового перехода первого рода. Любой фазовый переход первого рода начинается со стадии нуклеации [163]. На данной стадии происходит образование стабильных зародышей новой фазы в объеме старой метастабильной фазы. Процесс нуклеации представляет наибольший интерес при изучении фазовых переходов первого рода. Именно поэтому данный процесс активно исследуется [164–167].

Впервые процесс образования новой фазы теоретически описал Дж. Гиббс в конце XIX века [168]. Он связал фазовые превращения с образованием зародышей новой фазы и дал термодинамическое определение критических зародышей новой фазы. Позже идеи Гиббса легли в основу работы М. Фольмера и А. Вебера, посвященной теоретическому описанию кинетики зародышеобразования [169]. Термофлуктуационная кинетическая теория зародышеобразования Фольмера–Вебера получила дальнейшее развитие в работах Л. Фаркаша

[170], Р. Каишева и И. Странского [171], а также Р. Беккера и В. Дёринга [172]. Окончательно данная теория была завершена в работах Я. Б. Зельдовича [173] и Я. И. Френкеля [174]. Эта теория называется классической теорией нуклеации (КТН).

В объеме старой метастабильной фазы появляются кластеры новой фазы различного размера, но лишь те кластеры, которые имеют критический размер, могут стать стабильными зародышами новой фазы. Такие кластеры называют критическими зародышами. Количество стабильных зародышей новой фазы, появляющихся в единицу времени в единице объема метастабильной фазы, называется скоростью нуклеации. Именно определение скорости нуклеации является главной задачей теории нуклеации.

В КТН скорость нуклеации определяется следующим образом:

$$J_{\text{CNT}} = Z f^* c^*, \quad (1.46)$$

где

$$c^* = c_s \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right), \quad (1.47)$$

$$Z = \sqrt{\left. -\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{d^2 W}{dn^2} \right|_{n=n^*}}. \quad (1.48)$$

Здесь f^* – количество единичных молекул, присоединяющихся к критическому зародышу в единицу времени; c^* – количество критических зародышей в единице объема метастабильной фазы; Z – фактор Зельдовича; c_s – число мест в единице объема метастабильной фазы, на которых может образоваться критический зародыш; W – работа образования кластера новой фазы; W^* – работа образования критического зародыша; n – количество молекул в кластере новой фазы; n^* – количество молекул в критическом зародыше. Конкретный вид множителя f^* зависит от типа фазового перехода, а его численное значение зависит как от внешних термодинамических условий, так и от вида вещества, претерпевающего фазовый переход.

Вероятность образования критического зародыша пропорциональна $\exp(-W^*/k_B T)$. Это означает, что данная вероятность существенным образом зависит от работы W^* : чем больше эта работа, тем ниже вероятность образования критического зародыша. Если образование зародышей происходит внутри самой метастабильной фазы за счет флуктуаций плотности, то такая нуклеация называется гомогенной. В случае гомогенной нуклеации работа W^* будет максимальной. Если образование зародышей происходит внутри метастабильной фазы на поверхности каких-либо посторонних объектов, например, на стенках сосуда, пылинках, песчинках или других дефектах, то такая нуклеация называется гетерогенной. Гетерогенная нуклеация характеризуется меньшей работой W^* по сравнению с гомогенной, и поэтому

различные дефекты являются центрами формирования критических зародышей. Во внешних полях, например, в электрическом поле [175, 176], работа W^* также будет ниже, чем в случае гомогенной нуклеации. Из-за этого нуклеация в таких полях также является гетерогенной. Следует отметить, что КТН описывает как гомогенную, так и гетерогенную нуклеацию.

Расхождение между предсказаниями КТН и экспериментальными данными в случае фазового перехода пар–жидкость стимулировало создание улучшенных теорий нуклеации [177–181]. Были предложены различные модификации КТН, среди которых следует отметить теорию Диллмана–Мейера [182–184], самосогласованную теорию нуклеации [185–188], диффузионную межфазную теорию нуклеации [189–191] и динамическую теорию нуклеации [192, 193]. Также были разработаны различные теории нуклеации, альтернативные КТН, среди которых следует выделить теорию Расмуссена [194, 195] и теорию, основанную на использовании функционала плотности [196–200]. Кроме того, активно проводится моделирование процесса нуклеации с помощью методов молекулярной динамики [201–205].

Важно отметить, что описание процесса нуклеации во многом схоже с описанием химических реакций. В частности, в своей классической работе [173] Зельдович отмечает, что “критический зародыш новой фазы (Гиббс) представляет собой активированный комплекс (переходное состояние) системы”. Таким образом, теорию активированного комплекса можно напрямую применить к процессу нуклеации.

1.5. Теоретическое описание кинетики образования и диссоциации газовых гидратов

Газовые гидраты являются кристаллическими соединениями клатратного типа (соединениями включения). Кристаллический каркас газовых гидратов образуют молекулы воды, соединенные между собой водородными связями. Этот каркас содержит полиэдрические полости молекулярного размера, заполненные молекулами газа. Молекулы газа, как правило, связаны с водным каркасом посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

На сегодняшний день о газовых гидратах накоплено большое количество информации [17, 206–209]. Ниже приводятся краткие сведения об их строении, составе, физических свойствах и условиях образования.

Строение. Кристаллический каркас газовых гидратов можно представить как совокупность соприкасающихся гранями полиэдрических полостей, в вершинах которых расположены атомы кислорода молекул воды, а ребра образуют водородные связи. Чаще всего в газовых гидратах встречаются полости в виде 12-, 14-, 16- и 20-гранников, которые обозначаются как D (D'), T , H и E соответственно (рис. 1.4). Двенадцатигранные полости D и D' называют малыми, а полости T , H и E – большими. Подавляющее большинство

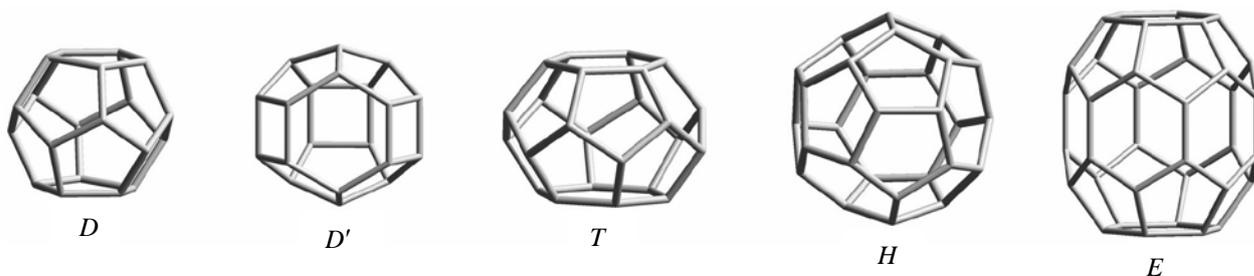


Рис. 1.4. Полости в водных каркасах газовых гидратов: D (5^{12}), D' ($4^35^66^3$), T ($5^{12}6^2$), H ($5^{12}6^4$) и E ($5^{12}6^8$). Здесь в скобках указаны геометрические конфигурации полостей: m^n – n граней с числом ребер m . Рисунок взят из работы [17].

известных газовых гидратов имеют одну из трех структур: кубическую структуру I (КС-I), кубическую структуру II (КС-II) или гексагональную структуру (ГС). Вид элементарных ячеек таких структур показан на рис. 1.5, а некоторые характеристики этих ячеек приведены в таблице 1.1.

Структуру газового гидрата, как правило, определяет размер гостевых молекул. Так, если диаметр молекул-гостей составляет 3.5–4.2 Å (Ar, Kr, N₂, O₂), то образуются гидраты КС-II с заполнением как больших H -полостей, так и малых D -полостей. Если диаметр молекул-гостей составляет 4.3–5.6 Å (Xe, CH₄, C₂H₆, CO₂, H₂S, N₂O и другие), то образуются гидраты КС-I. Если диаметр молекул-гостей составляет 5.8–7.2 Å (CCl₄, CCl₂F₂, C₃H₈, SF₆, ацетон, тетрагидрофуран и другие), то образуются гидраты КС-II с заполнением только больших H -полостей. Если же диаметр молекул-гостей составляет 7.3–9.2 Å (адамантан, метилциклогексан и другие), то в присутствии еще одного компонента-гостя (Xe, CH₄ и других) образуются гидраты ГС, в которых малые D - и D' -полости занимают молекулы вспомогательного газа, а большие E -полости занимают молекулы “основного” гостя.

Состав. Газовый гидрат, в состав которого входит только один сорт гостевых молекул,

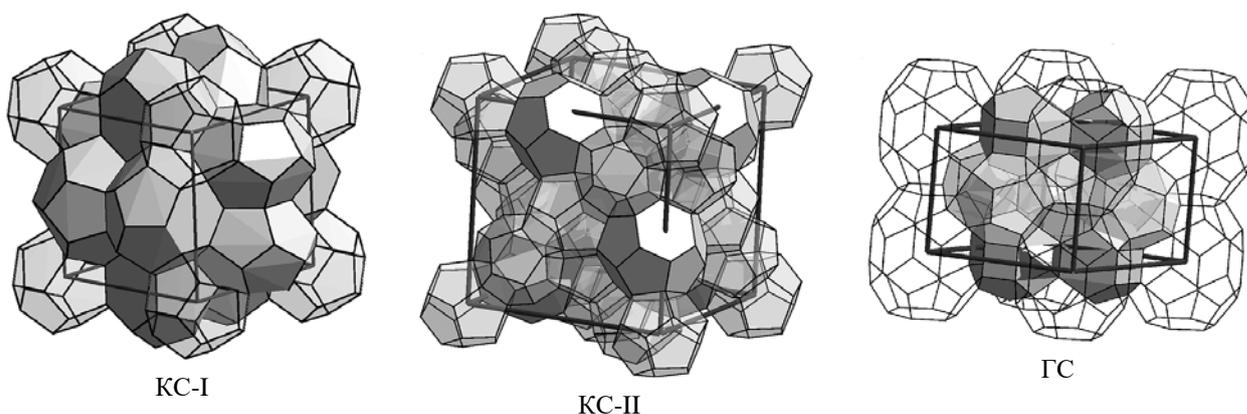


Рис. 1.5. Элементарные ячейки газовых гидратов. Рисунок взят из работы [17].

Таблица 1.1. Характеристики элементарных ячеек газовых гидратов.

Характеристика	Структура		
	Кубическая I	Кубическая II	Гексагональная
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$R6/mmm$
Параметры ячейки, Å	$a = 12.0$	$a = 17.1$	$a = 12.3, c = 10.2$
Формула ячейки	$2D \cdot 6T \cdot 46H_2O$	$16D \cdot 8H \cdot 136H_2O$	$3D \cdot 2D' \cdot E \cdot 34H_2O$
Предельное гидратное число:			
а) при заполнении только больших полостей	23/3	17	Индивидуальные газовые гидраты не образуются
б) при заполнении всех полостей	23/4	17/3	

называют индивидуальным, а газовый гидрат, в состав которого входят более одного сорта молекул-гостей, называют смешанным. Наиболее просто задается состав индивидуального газового гидрата.

Химическая формула индивидуального газового гидрата имеет вид $G \cdot nH_2O$, где G – гостевая молекула газа, а n – гидратное число. Гидратное число n показывает, сколько молекул воды приходится на одну молекулу газа в газовом гидрате. Для газового гидрата КС-I справедлива формула

$$n = \frac{23}{\theta_s + 3\theta_1}, \quad (1.49)$$

а для газового гидрата КС-II формула

$$n = \frac{17}{2\theta_s + \theta_1}. \quad (1.50)$$

Здесь θ_s и θ_1 – степени заполнения малых и больших полостей соответственно.

Полости в водных каркасах газовых гидратов могут быть заполнены гостевыми молекулами полностью или частично, причем степень их заполнения определяется особенностями взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды. Кроме того, степень заполнения полостей зависит от термобарических условий. Например, в некоторых случаях при высоком давлении в полость могут одновременно помещаться две и более молекулы. Таким образом, газовые гидраты являются нестехиометрическими соединениями, то есть соединениями переменного состава.

У газовых гидратов КС-I обычно большие и малые полости заполнены гостевыми молекулами, причем степень заполнения больших полостей θ_1 близка к единице, а степень заполнения малых полостей θ_s изменяется от нуля до единицы. У газовых гидратов КС-II, образованных крупными гостевыми молекулами размером 5.8–7.2 Å, большие полости

заполнены практически полностью ($\theta_1 \approx 1$), а малые полости остаются свободными ($\theta_s \approx 0$). Такие газовые гидраты относятся скорее к соединениям постоянного состава ($n=17$), чем переменного. У газовых гидратов КС-II, образованных мелкими гостевыми молекулами размером 3.5–4.2 Å, помимо больших полостей заполняются и малые. Малые полости при этом лишь частично остаются свободными.

Физические свойства. По внешнему виду газовые гидраты напоминают рыхлый лед или плотно утрамбованный снег. Они представляют собой льдоподобные структуры, и поэтому многие их макроскопические физические свойства схожи со свойствами льда. Заметные различия наблюдаются только в величине статической диэлектрической проницаемости (58 у газовых гидратов и 94 у льда при температуре около 273 К), а также в величине коэффициента теплопроводности ($0.5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ у газовых гидратов и $2.2 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ у льда при температуре около 273 К).

Условия образования. Газовые гидраты образуются при определенных термобарических условиях из газа и льда, а также из газа и жидкой воды. Термобарические условия образования и диссоциации индивидуальных газовых гидратов устанавливаются исходя из анализа фазовой диаграммы вода–газ, типичный вид которой показан на рис. 1.6. На этой фазовой диаграмме по оси абсцисс отложена температура T , а по оси ординат – давление гидратообразующего газа p . Важно подчеркнуть, что по оси ординат отложено именно давление гидратообразующего газа, а не какое-либо другое: зачастую в работах, посвященных изучению газовых гидратов, под давлением p на фазовой диаграмме вода–газ понимается не давление гидратообразующего газа, а общее давление в газовой фазе, пластовое или гидростатическое давление и другие величины, что является грубейшей ошибкой.

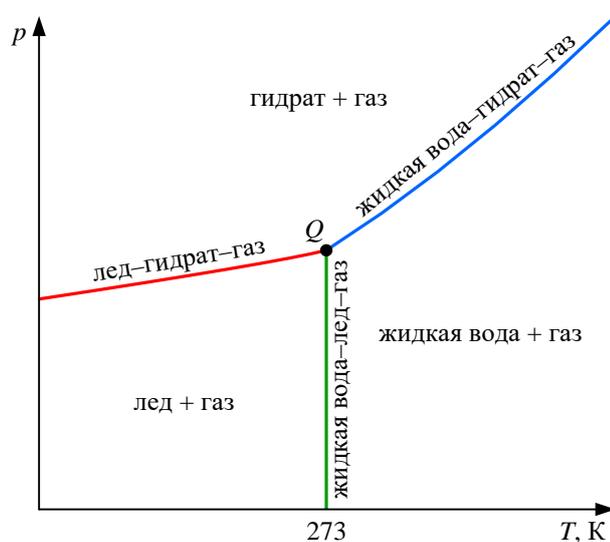


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма вода–газ.

Точка Q на фазовой диаграмме вода–газ называется квадрупольной точкой. В этой точке одновременно сосуществуют лед, жидкая вода, газовый гидрат и газ. Для большинства гидратообразующих газов она располагается вблизи температуры 273 К. Некоторое смещение точки Q влево по температурной шкале связано как с понижением температуры замерзания воды из-за растворения в ней гидратообразующего газа, так и с понижением температуры плавления льда под воздействием внешнего давления. В узком интервале температур линии равновесия лед–гидрат–газ и жидкая вода–гидрат–газ на фазовой диаграмме вода–газ задаются аналитическими зависимостями следующего вида:

$$p_{i-h-g} = \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T}\right), \quad (1.51)$$

$$p_{w-h-g} = \exp\left(B_1 - \frac{B_2}{T}\right), \quad (1.52)$$

где p_{i-h-g} – давление гидратообразующего газа при равновесии лед–гидрат–газ; p_{w-h-g} – давление гидратообразующего газа при равновесии жидкая вода–гидрат–газ; A_1 , A_2 , B_1 и B_2 – эмпирические коэффициенты. Каждый гидратообразующий газ характеризуется своим набором эмпирических коэффициентов A_1 , A_2 , B_1 и B_2 . При фиксированной температуре газовый гидрат образуется при более высоком давлении гидратообразующего газа, если в воде присутствует водорастворимая добавка [210, 211].

Примечательно, что в области температур ниже 273 К существует не только линия равновесия лед–гидрат–газ, но и линия метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ, которая является экстраполяцией линии равновесия жидкая вода–гидрат–газ из области температур выше 273 К в область температур ниже 273 К [212–218]. Экспериментальные данные [219, 220], полученные в ходе изучения особенностей диссоциации газовых гидратов в области температур ниже 273 К, указывают на необходимость различать в этой области температур две системы (рис. 1.7): одну, состоящую из льда, газового гидрата и

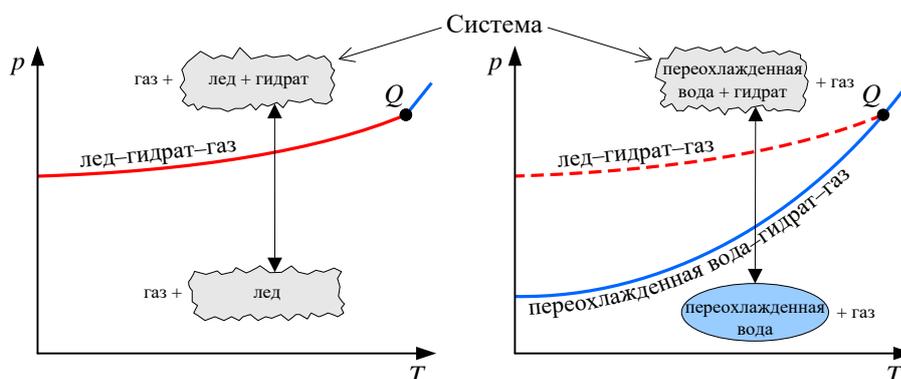


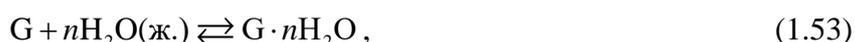
Рис. 1.7. Механизмы образования и диссоциации газовых гидратов в области температур ниже 273 К.

газа, и другую, состоящую из переохлажденной воды, газового гидрата и газа [221]. Так, если в области температур ниже 273 К имеется система, состоящая из льда, газового гидрата и газа, то на фазовой диаграмме вода–газ следует принимать во внимание только линию равновесия лед–гидрат–газ. Если же в области температур ниже 273 К имеется система, состоящая из переохлажденной воды, газового гидрата и газа, то на фазовой диаграмме вода–газ следует принимать во внимание только линию метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ.

1.5.1. Образование газовых гидратов из жидкой воды

Образование газового гидрата из жидкой воды – это процесс, протекающий в объеме жидкости. Газовый гидрат образуется в объеме жидкой воды только в том случае, если в этом объеме присутствуют растворенные молекулы газа в определенной концентрации. Поэтому процессу образования газового гидрата из жидкой воды всегда предшествует растворение газа в воде. Таким образом, под процессом образования газового гидрата из жидкой воды, вообще говоря, понимается процесс образования газового гидрата из раствора газа в воде.

По завершении растворения газа в воде в объеме раствора образуются кристаллические зародыши газового гидрата. Теория нуклеации газовых гидратов из раствора газа в воде в рамках КТН была разработана в работах [222–224]. После своего появления кристаллические зародыши газового гидрата растут в объеме водной фазы. Такой рост происходит за счет того, что на их поверхности идет гетерогенная химическая реакция



где скорость прямой реакции выше скорости обратной. В рамках формальной химической кинетики можно показать, что скорость реакции (1.53) задается следующим образом [225]:

$$-\frac{dn_g}{Sdt} = -\frac{dn_w}{nSdt} = \frac{dn_h}{Sdt} = k(c^{(h)} - c_{eq}), \quad (1.54)$$

где n_g , n_w и n_h – количества молей газа, воды и газового гидрата соответственно; S – площадь поверхности газового гидрата, на которой протекает химическая реакция образования/диссоциации газового гидрата; k – константа скорости реакции образования газового гидрата на поверхности раздела раствор газа в воде–гидрат; $c^{(h)}$ – молярная концентрация растворенного в воде газа у поверхности газового гидрата; $c_{eq} = c_{eq}(p_{w-h-g}, T)$ – молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–гидрат–газ. В уравнении (1.54) константа скорости реакции k подчиняется уравнению Аррениуса, а концентрация c_{eq} рассчитывается в общем случае с помощью уравнения Кричевского–Казарновского.

Моделирование кинетики процесса образования газового гидрата из жидкой воды представляет собой сложную теплофизическую задачу. Такая сложность обусловлена тем, что на кинетику этого процесса влияет множество факторов: скорость нуклеации газовых гидратов, распределение частиц газового гидрата по размерам, термобарические условия, интенсивность растворения газа в воде, интенсивность массопереноса молекул газа в объеме воды, скорость химической реакции (1.54) и ее тепловой эффект, а также интенсивность теплопереноса в объеме воды. На кинетику образования газового гидрата существенным образом влияет перемешивание воды. В перемешиваемой воде образование газового гидрата происходит значительно быстрее.

На сегодняшний день существует ряд моделей образования газового гидрата из перемешиваемой воды (информацию о них можно найти в обзорах [226–229]). Однако все эти модели являются сугубо эмпирическими или полуэмпирическими. Данный факт часто ограничивает применение этих моделей рамками отдельно взятой экспериментальной установки или же рамками специфических условий проведения экспериментов. Поэтому существующие модели образования газового гидрата из перемешиваемой воды нельзя считать полноценными.

Образование газового гидрата из воды и газа в статических условиях (без перемешивания воды) начинается со стадии формирования тонкой пленки газового гидрата на поверхности раздела вода–газ. Данная стадия во многом определяет кинетику дальнейшего роста пленки газового гидрата вглубь водной фазы, и поэтому она активно исследуется. В ходе таких исследований было установлено, что пленка газового гидрата распространяется по поверхности раздела вода–газ со стороны водной фазы [230, 231] с постоянной скоростью. Влияние термобарических условий на толщину пленки газового гидрата δ было изучено в работе [232] для гидрата метана. Скорость роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ v была определена в работах [215, 216, 233–244]. Эта скорость была определена для разных гидратообразующих газов при различных термобарических условиях. Скорость v определяли на плоской поверхности воды, на поверхности капель воды, находящихся на твердой подложке, а также на поверхности пузырьков газа, взвешенных в воде (рис. 1.8). Следует отметить, что при заданных термобарических условиях величины δ и v полностью описывают процесс распространения пленки газового гидрата по поверхности раздела вода–газ.

В настоящее время существует несколько теоретических моделей, описывающих кинетику процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ [233, 235, 243, 245, 246]. В них считается, что кинетика данного процесса контролируется исключительно теплопереносом. Кроме того, в этих моделях делается одно существенное

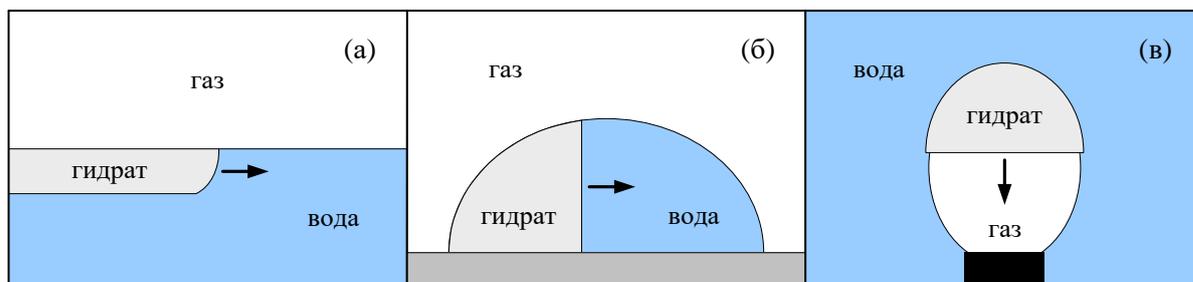


Рис. 1.8. Схематическое изображение процесса распространения пленки газового гидрата по поверхности раздела вода–газ в различных экспериментальных случаях: плоская поверхность воды (а), капля воды на подложке (б) и взвешенный в воде пузырек газа (в).

предположение: температура на движущемся фронте пленки газового гидрата принимается равной температуре равновесия жидкая вода–гидрат–газ T_{eq} при текущем давлении гидратообразующего газа p . Поэтому во всех этих моделях движущей силой процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ является разность температур $\Delta T = T_{\text{eq}} - T$, где T – текущая температура (рис. 1.9(а)). Так, в рамках сделанных предположений в работе [245] было получено следующее соотношение между скоростью v и движущей силой ΔT :

$$v\delta = C\Delta T^{1.5}, \quad (1.55)$$

где C – эмпирическая константа, которая зависит от теплофизических свойств воды, газа и газового гидрата. В работе [235] было сделано предположение, что $\delta \propto 1/\Delta T$, и выражение (1.55) было записано как

$$v = \psi\Delta T^{2.5}, \quad (1.56)$$

где ψ – эмпирическая теплофизическая константа. Выражения (1.55) и (1.56) хорошо описывают имеющиеся экспериментальные данные.

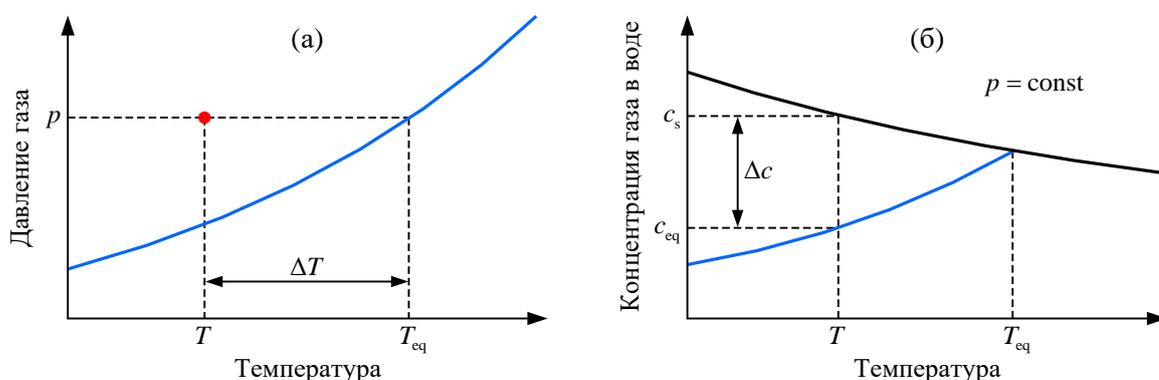


Рис. 1.9. Движущая сила по температуре (а) и по концентрации (б) процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ. Синяя линия – линия равновесия жидкая вода–гидрат–газ; черная линия – линия равновесия жидкая вода–газ.

В работе [247] было показано, что в ходе процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ температура на фронте роста пленки газового гидрата мало отличается от текущей температуры T , и поэтому кинетика этого процесса контролируется не только теплопереносом. Более того, в работе [247] было показано, что кинетика этого процесса в большей мере контролируется массопереносом молекул растворенного в воде газа к фронту роста пленки газового гидрата. Таким образом, кинетические модели процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ, основанные на предположении, что данный процесс контролируется исключительно теплопереносом, не являются корректными. Также некорректно считать, что величина ΔT является движущей данного процесса. Вместо этой движущей силы следует использовать концентрационную движущую силу [230, 231], которую можно представить как $\Delta c = c_s - c_{eq}$, где $c_s = c_s(p, T)$ – молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–газ (рис. 1.9(б)). В общем случае концентрация c_s рассчитывается с помощью уравнения Кричевского–Казарновского. Кинетическую модель процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ, содержащую движущую силу Δc , можно построить, рассматривая образование газового гидрата с точки зрения химической кинетики. Об этом, в частности, свидетельствует вид уравнения (1.54).

1.5.2. Образование газовых гидратов из льда

Процесс образования газового гидрата из льда начинается с того, что свободная поверхность льда быстро покрывается тонким слоем газового гидрата [248]. Затем этот слой газового гидрата медленно растет вглубь льда за счет того, что на поверхности контакта лед–гидрат идет гетерогенная химическая реакция



где скорость прямой реакции выше, чем скорость обратной. Из работы [225] следует, что скорость реакции (1.57) определяется как

$$-\frac{dn_g}{Sdt} = -\frac{dn_w}{nSdt} = \frac{dn_h}{Sdt} = k(c^{(i-h)} - c_{eq}), \quad (1.58)$$

где k – константа скорости реакции образования газового гидрата на поверхности контакта лед–гидрат; $c^{(i-h)}$ – молярная концентрация газа у поверхности контакта лед–гидрат; $c_{eq} = c_{eq}(p_{i-h-g}, T)$ – молярная концентрация газа при равновесии лед–гидрат–газ. В уравнении (1.58) для константы скорости реакции k справедливо уравнение Аррениуса, а концентрация c_{eq} определяется из уравнения состояния газа.

Процесс образования газового гидрата из льда протекает с очень маленькой скоростью. Данный экспериментальный факт свидетельствует о том, что кинетика этого процесса главным образом контролируется массопереносом молекул газа через слой газового гидрата. Первой кинетической моделью образования газового гидрата из льда является модель, представленная в монографии [207]. Данная модель базируется на использовании уравнения диффузии. Позже в работах [249, 250] для описания кинетики процесса образования газового гидрата из сферической частицы льда было предложено использовать кинетическое уравнение из работы [251]. В работе [252] для описания кинетики этого процесса было предложено использовать известное кинетическое уравнение, полученное в рамках модели сжимающегося ядра [131, 253]. В работах [254, 255] для описания кинетики образования газового гидрата из монодисперсного ледяного порошка была разработана трехстадийная кинетическая модель. В работах [256, 257] была разработана кинетическая модель образования газового гидрата из льда, которая также базируется на использовании уравнения диффузии.

В работах [258, 259] представлена общая диффузионная модель образования газового гидрата из льда. Главной особенностью данной модели является то, что в ней явно учитывается кинетика химической реакции (1.57). При этом в работе [259] на основе сравнения экспериментальных и расчетных данных было показано, что кинетика этой химической реакции не влияет на кинетику процесса образования газового гидрата из льда: кинетика этого процесса лимитируется только скоростью диффузии газа через слой газового гидрата. Поэтому диффузионную модель образования газового гидрата из льда, разработанную в работах [258, 259], можно существенно упростить, чтобы она в большей мере соответствовала экспериментальным данным.

Экспериментально кинетику образования газового гидрата из льда изучают двумя разными способами. В одном способе при фиксированной температуре давление газа поддерживается постоянным в ходе процесса гидратообразования [249, 250, 252, 254, 255, 260–264]. В этом случае за кинетикой гидратообразования следят, используя дополнительный экспериментальный метод (нейтронную, рентгеновскую или рамановскую спектроскопию). Такие исследования являются наиболее качественными, но проводить их сложнее. Следует отметить, что существующие кинетические модели образования газового гидрата из льда описывают именно данный экспериментальный случай. В другом способе при фиксированной температуре давление газа не поддерживается постоянным в ходе процесса гидратообразования, а падает вследствие этого процесса [265–274]. В этом случае о кинетике гидратообразования судят по кривой падения давления газа. Такие исследования являются менее качественными, но проводить их легче. Таким образом, существует необходимость разработки кинетической модели процесса образования газового гидрата из льда, которая

учитывала бы падение давления газа вследствие этого процесса.

1.5.3. Диссоциация газовых гидратов на лед и газ

Процесс диссоциации газового гидрата на лед и газ происходит за счет того, что на поверхности контакта лед–гидрат идет гетерогенная химическая реакция (1.57), в которой скорость обратной реакции выше скорости прямой. В ходе данного процесса на поверхности газового гидрата образуется все увеличивающийся слой льда. Из-за этого слоя скорость диссоциации газового гидрата на лед и газ существенно падает. Сильное замедление диссоциации газового гидрата на лед и газ вследствие покрытия его поверхности слоем льда называется эффектом самоконсервации газового гидрата [275]. В силу своей практической значимости этот эффект активно экспериментально исследуется [276–297].

Скорость процесса диссоциации газового гидрата на лед и газ невелика, поэтому резонно считать, что его кинетика контролируется только массопереносом молекул газа через слой льда. Кинетические модели этого процесса, основанные на использовании уравнения диффузии, представлены в работах [278, 280, 284, 298]. В работах [299, 300] представлена общая диффузионная модель этого процесса, учитывающая кинетику химической реакции (1.57). Следует отметить, что в существующих кинетических моделях процесса диссоциации газового гидрата на лед и газ предполагается, что проницаемые свойства слоя льда на поверхности газового гидрата остаются неизменными в ходе этого процесса.

В работах [276, 277] изучалась диссоциация гидрата метана на лед и метан при различных фиксированных температурах и давлении метана в 1 атм. В результате этого изучения было установлено, что с ростом температуры в диапазоне от 193 до 240 К скорость диссоциации гидрата метана на лед и метан монотонно увеличивается, тогда как в диапазоне температур от 242 до 271 К она существенно и немонотонно уменьшается. Данный температурный эффект был назван эффектом аномальной консервации гидрата метана. Для объяснения этого эффекта были проведены исследования [282, 284, 286, 287, 289, 293], посвященные изучению микроструктуры слоя льда, образующегося в ходе процесса диссоциации газового гидрата. В результате было установлено, что образующийся слой льда имеет поровую структуру, которая существенным образом зависит от внешних термобарических условий и может изменяться в ходе процесса диссоциации газового гидрата. Наличие такой поровой структуры у образующегося слоя льда позволяет объяснить эффект аномальной консервации гидрата метана: в диапазоне температур от 242 до 271 К образующийся слой льда становится малопроницаемым для молекул метана, что приводит к снижению скорости диссоциации гидрата метана.

Таким образом, при построении кинетической модели диссоциации газового гидрата на

лед и газ необходимо учитывать изменяющуюся поровую структуру слоя льда [301]. В качестве основы для такой модели можно взять общую диффузионную модель диссоциации газового гидрата на лед и газ, разработанную в работах [299, 300]. Также модель, разработанную в работах [299, 300], можно использовать в качестве основы при построении кинетической модели процесса диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти, имеющего определенную практическую важность [302–305].

1.6. Выводы к первой главе

1. Существующие кинетические модели испарения жидкости из трубки Стефана не учитывают внутреннюю кинетику процесса испарения. Кроме того, в настоящее время отсутствует строгая кинетическая модель испарения сидячей капли. Однако процессы испарения и конденсации можно описать в рамках теории химической кинетики. Такое описание позволит учесть внутреннюю кинетику процесса испарения жидкости из трубки Стефана, а также послужит основой для разработки строгих кинетических моделей испарения сферической и сидячей капли.
2. Существующие кинетические модели растворения газа в перемешиваемой жидкости несостоятельны, поскольку они исходят из неверного предположения, что внутри интенсивно перемешиваемой жидкости имеется распределение концентрации растворенного газа. Также в настоящее время отсутствует общая кинетическая модель растворения газа в неподвижном слое жидкости, которая бы адекватно учитывала внутреннюю кинетику процесса растворения. Поскольку процессы абсорбции и десорбции во многом схожи с процессами испарения и конденсации, то корректную кинетическую модель растворения газа в перемешиваемой жидкости и корректную общую кинетическую модель растворения газа в неподвижном слое жидкости можно разработать, рассмотрев процессы абсорбции и десорбции в рамках теории химической кинетики.
3. При фазовом переходе первого рода критический зародыш новой фазы отождествим с активированным комплексом из теории химической кинетики. Поэтому процесс нуклеации можно описать в рамках теории активированного комплекса.
4. Процессы образования и диссоциации газовых гидратов описываются в рамках формальной химической кинетики. Данное обстоятельство следует учитывать при разработке кинетических моделей процессов роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ, образования газового гидрата из льда и диссоциации газового гидрата на лед и газ.

ГЛАВА 2. ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ

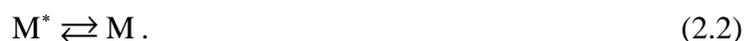
2.1. Моделирование процессов испарения и конденсации в рамках теории химической кинетики

Испарение/конденсация как химическая реакция. Согласно классической термодинамике движущей силой процессов испарения и конденсации является разность химических потенциалов

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_v, \quad (2.1)$$

где μ_l и μ_v – химические потенциалы жидкости и пара соответственно. Если $\Delta\mu > 0$, то будет происходить процесс испарения, а если $\Delta\mu < 0$, то будет происходить процесс конденсации. При $\Delta\mu = 0$ система жидкость–пар будет находиться в равновесии.

Рассмотрим следующую гетерогенную химическую реакцию, идущую на поверхности жидкости:



Здесь через M^* обозначена молекула жидкости, а через M – молекула пара. Согласно химической термодинамике движущей силой любой химической реакции является такая величина, как химическое сродство A . В случае реакции (2.2) данная величина определяется как

$$A = \mu_l - \mu_v. \quad (2.3)$$

Если $A > 0$, то в уравнении (2.2) будет преобладать прямая реакция, то есть будет происходить испарение жидкости. Если $A < 0$, то в уравнении (2.2) будет преобладать обратная реакция, то есть будет происходить конденсация пара. При $A = 0$ обе реакции в уравнении (2.2) будут компенсировать друг друга, и жидкость будет находиться в равновесии с паром.

Выражение для движущей силы (2.1), полученное в рамках классической термодинамики, и выражение для движущей силы (2.3), полученное в рамках химической термодинамики, совпадают между собой. Это означает, что с точки зрения термодинамики процессы испарения и конденсации можно отождествить с обратимой химической реакцией (2.2), которая идет на поверхности жидкости. Далее применим теорию химической кинетики для моделирования кинетики этих процессов.

Формальная кинетика. Рассмотрим систему жидкость–пар (рис. 2.1). При этом будем считать, что жидкость и пар находятся при одинаковой и неизменной температуре. Также будем считать, что на поверхности жидкости идет обратимая химическая реакция (2.2). Тогда в рамках формальной химической кинетики выражение для скорости прямой реакции (скорости



Рис. 2.1. Испарение/конденсация в системе жидкость–пар.

реакции испарения) запишется как

$$r_{ev} = k_{ev} \rho_m = k_{ev} \frac{\rho}{M}, \quad (2.4)$$

а выражение для скорости обратной реакции (скорости реакции конденсации) запишется как

$$r_{con} = k_{con} c^{(s)}. \quad (2.5)$$

Здесь k_{ev} и k_{con} – константы скоростей реакций испарения и конденсации соответственно; ρ_m и ρ – молярная и массовая плотности жидкости соответственно; $c^{(s)}$ – молярная концентрация пара у поверхности жидкости; M – молярная масса пара. Величины k_{ev} и k_{con} зависят только от температуры. При этом температурная зависимость этих величин подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k_{ev} = k_{ev0} \exp\left(-\frac{E_{ev}}{RT}\right), \quad (2.6)$$

$$k_{con} = k_{con0} \exp\left(-\frac{E_{con}}{RT}\right), \quad (2.7)$$

где k_{ev0} и k_{con0} – предэкспоненциальные множители; E_{ev} и E_{con} – энергии активации реакций испарения и конденсации соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Каждое вещество характеризуется своим набором параметров k_{ev0} , k_{con0} , E_{ev} и E_{con} .

Выражение для результирующей скорости реакции (2.2) запишется как

$$r = \frac{dn_v}{Sdt} = -\frac{dn_l}{Sdt} = r_{ev} - r_{con} = k_{ev} \frac{\rho}{M} - k_{con} c^{(s)}, \quad (2.8)$$

где n_v и n_l – количества молей пара и жидкости соответственно; S – площадь поверхности жидкости; t – время. В состоянии равновесия между жидкостью и паром, когда $r = 0$, скорость испарения и скорость конденсации равны между собой:

$$r_{ev} = r_{con} \quad \text{при равновесии.} \quad (2.9)$$

Принимая во внимание выражения (2.4) и (2.5), условие равновесия (2.9) примет вид

$$k_{\text{ev}} \frac{\rho}{M} = k_{\text{con}} c_{\text{eq}}, \quad (2.10)$$

где c_{eq} – молярная концентрация пара при равновесии жидкость–пар. С учетом соотношения (2.10) выражение (2.8) можно представить в виде

$$r = k_{\text{ev}} \frac{\rho}{M} \left(1 - \frac{c^{(s)}}{c_{\text{eq}}} \right) = k_{\text{ev}0} \frac{\rho}{M} \exp\left(-\frac{E_{\text{ev}}}{RT}\right) \left(1 - \frac{c^{(s)}}{c_{\text{eq}}} \right) \quad (2.11)$$

или в виде

$$r = k_{\text{con}} (c_{\text{eq}} - c^{(s)}) = k_{\text{con}0} \exp\left(-\frac{E_{\text{con}}}{RT}\right) (c_{\text{eq}} - c^{(s)}). \quad (2.12)$$

В отличие от выражения (2.8), в выражениях (2.11) и (2.12) присутствует только одна константа скорости реакции.

Как правило, пар над поверхностью жидкости можно рассматривать как идеальный газ. В этом случае величины $c^{(s)}$ и c_{eq} определяются из уравнения состояния идеального газа:

$$c^{(s)} = \frac{p}{RT}, \quad (2.13)$$

$$c_{\text{eq}} = \frac{p_{1-v}}{RT}, \quad (2.14)$$

где p – давление пара у поверхности жидкости; p_{1-v} – давление равновесия жидкость–пар. С учетом выражений (2.13) и (2.14) выражения (2.11) и (2.12) запишутся как

$$r = k_{\text{ev}} \frac{\rho}{M} \left(1 - \frac{p}{p_{1-v}} \right) \quad (2.15)$$

и

$$r = \frac{k_{\text{con}}}{RT} (p_{1-v} - p). \quad (2.16)$$

Из выражений (2.15) и (2.16) следует ожидаемый результат: при $p < p_{1-v}$ будет происходить процесс испарения, при $p > p_{1-v}$ будет происходить процесс конденсации, а при $p = p_{1-v}$ система жидкость–пар будет находиться в равновесии.

Согласно химической термодинамике химическое сродство реакции (2.2) задается следующим образом:

$$A = RT \ln \left(\frac{r_{\text{ev}}}{r_{\text{con}}} \right). \quad (2.17)$$

С учетом выражений (2.4), (2.5), (2.10), (2.13) и (2.14) выражение (2.17) запишется в виде

$$A = RT \ln \left(\frac{p_{1-v}}{p} \right). \quad (2.18)$$

Выражение (2.18) совпадает с выражением для разности химических потенциалов $\Delta\mu$, полученным для процессов испарения и конденсации в рамках классической термодинамики [166]. Данный факт подтверждает справедливость применения теории химической кинетики для моделирования кинетики этих процессов.

Теория активных столкновений. Молекулы проникают через поверхность жидкости в результате преодоления некоторого энергетического барьера. В рамках теории активных столкновений можно считать, что в случае перехода молекулы из жидкой фазы в газовую величина энергетического барьера равна энергии активации E_{ev} , а в случае перехода молекулы из газовой фазы в жидкую величина энергетического барьера равна энергии активации E_{con} . Таким образом, можно считать, что в ходе элементарного акта химической реакции (2.2) зависимость потенциальной энергии молекулы от координаты реакции примерно задается так, как показано на рис. 2.2. На данном рисунке координата реакции – это расстояние до поверхности жидкости.

Наиболее просто на молекулярном уровне выглядит процесс конденсации пара на поверхности жидкости. Действительно, на молекулярном уровне данный процесс происходит только в результате столкновений одиночных молекул пара с поверхностью жидкости. При этом конденсация отдельно взятой молекулы пара, движущейся по направлению к поверхности жидкости, будет происходить только в том случае, когда проекция ее скорости v_{\perp} на ось, перпендикулярную к поверхности жидкости, будет не меньше определенного значения. Минимальное значение этой проекции скорости $v_{\perp min}$ можно найти из следующего энергетического условия:

$$\frac{Mv_{\perp min}^2}{2} = E_{con}. \quad (2.19)$$

Таким образом, если $v_{\perp} < v_{\perp min}$, то молекула пара в результате столкновения с поверхностью

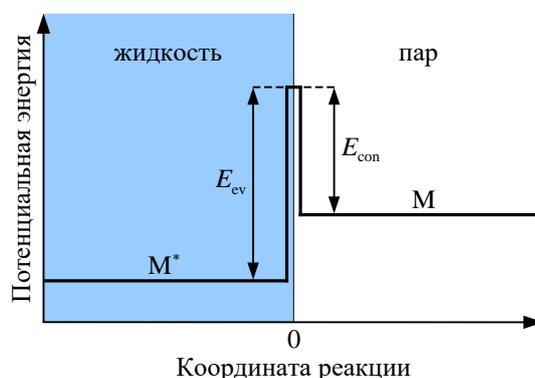


Рис. 2.2. Изменение потенциальной энергии молекулы вдоль координаты реакции (2.2).

жидкости не будет преодолевать энергетический барьер E_{con} , а значит, не будет конденсироваться. Если же $v_{\perp} \geq v_{\perp\text{min}}$, то молекула пара в результате столкновения с поверхностью жидкости будет преодолевать энергетический барьер E_{con} , то есть будет конденсироваться.

Рассмотрим группу молекул пара, движущихся по направлению к поверхности жидкости, у которых значение проекции скорости v_{\perp} лежит в интервале $(v_{\perp}, v_{\perp} + dv_{\perp})$. Число столкновений этой группы молекул пара с поверхностью жидкости единичной площади в единицу времени задается как

$$dv = c^{(s)} N_A v_{\perp} f(v_{\perp}) dv_{\perp}, \quad (2.20)$$

где

$$f(v_{\perp}) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{Mv_{\perp}^2}{2RT}\right). \quad (2.21)$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро; $f(v_{\perp})$ – функция распределения Максвелла по проекции скорости v_{\perp} . Общее количество столкновений молекул пара с поверхностью жидкости единичной площади в единицу времени можно найти путем интегрирования в выражении (2.20) по всем возможным положительным значениям проекции скорости v_{\perp} :

$$v_0 = c^{(s)} N_A \int_0^{\infty} v_{\perp} f(v_{\perp}) dv_{\perp} = \frac{1}{4} c^{(s)} N_A \bar{v}, \quad (2.22)$$

где \bar{v} – средняя скорость движения молекул пара, для которой справедливо выражение (1.31). Проведя в выражении (2.20) интегрирование при $v_{\perp} \geq v_{\perp\text{min}}$ с учетом выражения (2.19), найдем количество молекул пара, которые конденсируются на поверхности жидкости единичной площади в единицу времени:

$$v_{\text{con}} = c^{(s)} N_A \int_{v_{\perp\text{min}}}^{\infty} v_{\perp} f(v_{\perp}) dv_{\perp} = \frac{1}{4} c^{(s)} N_A \bar{v} \exp\left(-\frac{E_{\text{con}}}{RT}\right). \quad (2.23)$$

Полученные выражения для величин v_0 и v_{con} позволяют определить коэффициент конденсации α в рамках теории активных столкновений, поскольку по определению

$$\alpha = \frac{v_{\text{con}}}{v_0}. \quad (2.24)$$

Подставив выражения (2.22) и (2.23) в выражение (2.24), получим, что

$$\alpha = \exp\left(-\frac{E_{\text{con}}}{RT}\right). \quad (2.25)$$

Из выражения (2.25) следует, что коэффициент конденсации α напрямую связан с такой

энергетической характеристикой поверхности жидкости, как энергия E_{con} .

Описать процесс испарения жидкости с ее поверхности на молекулярном уровне значительно труднее, чем процесс конденсации пара на жидкой поверхности, так как в этом случае следует учитывать коллективные эффекты. Это приводит к тому, что одночастичное приближение, вообще говоря, неприменимо при описании испарения жидкости на молекулярном уровне. Однако количество молекул жидкости v_{ev} , которые испаряются с ее поверхности единичной площади в единицу времени, можно найти, не рассматривая молекулярные процессы, происходящие в жидкости вблизи ее поверхности. Для этого следует учесть, что, если температура жидкости и пара одинакова, то в состоянии кинетического равновесия между этими двумя фазами на поверхности жидкости выполняется следующее условие:

$$v_{\text{ev}} = v_{\text{con}} \quad \text{при равновесии.} \quad (2.26)$$

С учетом выражения (2.23) из условия равновесия (2.26) следует, что

$$v_{\text{ev}} = \frac{1}{4} c_{\text{eq}} N_A \bar{v} \exp\left(-\frac{E_{\text{con}}}{RT}\right). \quad (2.27)$$

Выражение (2.27) свидетельствует о том, что величина v_{ev} выражается через параметры, относящиеся к молекулам пара.

Для результирующей скорости реакции (2.2) справедливо следующее выражение:

$$r = \frac{dn_v}{Sdt} = -\frac{dn_l}{Sdt} = \frac{1}{N_A} (v_{\text{ev}} - v_{\text{con}}). \quad (2.28)$$

С учетом выражений (2.23) и (2.27) выражение (2.28) запишется как

$$r = \frac{1}{4} \bar{v} \exp\left(-\frac{E_{\text{con}}}{RT}\right) (c_{\text{eq}} - c^{(s)}). \quad (2.29)$$

Принимая во внимание выражение (2.25), выражение (2.29) примет вид

$$r = \frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c^{(s)}). \quad (2.30)$$

Выражение (2.29) совпадает по виду с выражением (2.12), полученным выше в рамках феноменологического подхода к описанию кинетики реакции (2.2). Таким образом, теория активных столкновений служит теоретическим обоснованием на молекулярном уровне использования такого феноменологического подхода и дополняет его. Так, из сравнения выражения (2.29) с выражением (2.12) можно явно определить предэкспоненциальный множитель $k_{\text{con}0}$ в уравнении Аррениуса (2.7). В результате получим, что

$$k_{\text{con}0} = \frac{1}{4} \bar{v} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}. \quad (2.31)$$

С учетом выражений (2.6), (2.7), (2.14) и (2.31) из выражения (2.10) следует формула для предэкспоненциального множителя k_{ev0} в уравнении Аррениуса (2.6) вида

$$k_{ev0} = \frac{p_{l-v}}{\rho} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(\frac{E_{ev} - E_{con}}{RT}\right). \quad (2.32)$$

В рамках теории химической кинетики справедливо следующее выражение для энтальпии реакции (2.2) – энтальпии парообразования:

$$H_{vap} = E_{ev} - E_{con}. \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) позволяет записать формулу (2.32) как

$$k_{ev0} = \frac{p_{l-v}}{\rho} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(\frac{H_{vap}}{RT}\right). \quad (2.34)$$

С помощью формулы (2.31) можно рассчитать значение предэкспоненциального множителя k_{con0} , а с помощью формул (2.32) и (2.34) можно рассчитать значение предэкспоненциального множителя k_{ev0} .

С учетом выражений (2.13) и (2.14) выражение (2.29) можно записать в виде

$$r = \frac{1}{4} \frac{\bar{v}}{RT} \exp\left(-\frac{E_{con}}{RT}\right) (p_{l-v} - p) = \frac{(p_{l-v} - p)}{\sqrt{2\pi MRT}} \exp\left(-\frac{E_{con}}{RT}\right). \quad (2.35)$$

С учетом выражения (2.25) выражение (2.35) совпадает с формулой Герца–Кнудсена (1.33). Таким образом, теория активных столкновений приводит к уравнению для скорости испарения и конденсации, которое совпадает с формулой Герца–Кнудсена. Однако в этом уравнении, в отличие от формулы Герца–Кнудсена, коэффициент конденсации α явно определяется через выражение (2.25).

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. Кинетические уравнения, полученные выше, можно напрямую применять для описания процессов испарения и конденсации лишь в очень ограниченном числе случаев, когда над поверхностью жидкости отсутствует самодиффузия пара или диффузия пара в окружающем газе, отличном от самого пара. Это связано с тем, что в этих уравнениях присутствуют такие величины, как молярная концентрация пара у поверхности жидкости $c^{(s)}$ и давление пара у поверхности жидкости p . Эти величины, как правило, требуют своего определения посредством решения диффузионной задачи в газовой фазе. При решении такой задачи следует использовать выражение (2.30) в качестве граничного условия на поверхности жидкости. К числу случаев, когда полученные выше кинетические уравнения можно применять напрямую, относится случай испарения жидкости в вакуум.

В работах [306–308] при различных температурах были экспериментально определены значения скорости испарения r чистых жидких металлов в вакуум. Эти экспериментальные

данные в координатах $\ln k_{\text{ev}} - 1/T$ и $\ln k_{\text{con}} - 1/T$ показаны на рис. 2.3 для железа [306], на рис. 2.4 для серебра [307] и на рис. 2.5 для никеля [308]. Значения величин k_{ev} и k_{con} рассчитывались с помощью формул (2.15) и (2.16), в которых принималось, что $p = 0$. Равновесное давление p_{lv} для железа, серебра и никеля рассчитывалось с помощью эмпирических уравнений из работы [309]; плотность ρ рассчитывалась для железа с помощью эмпирического уравнения из работы [310], а для серебра и никеля с помощью эмпирических уравнений из работы [311].

Выражения (2.6) и (2.7) можно записать следующим образом:

$$\ln k_{\text{ev}} = \ln k_{\text{ev}0} - \frac{E_{\text{ev}}}{RT}, \quad (2.36)$$

$$\ln k_{\text{con}} = \ln k_{\text{con}0} - \frac{E_{\text{con}}}{RT}. \quad (2.37)$$

Из выражений (2.36) и (2.37) следует, что в координатах $\ln k_{\text{ev}} - 1/T$ и $\ln k_{\text{con}} - 1/T$ экспериментальные данные должны описываться линейными зависимостями. Рисунки 2.3–2.5 полностью подтверждают это теоретическое предсказание, поскольку наборы

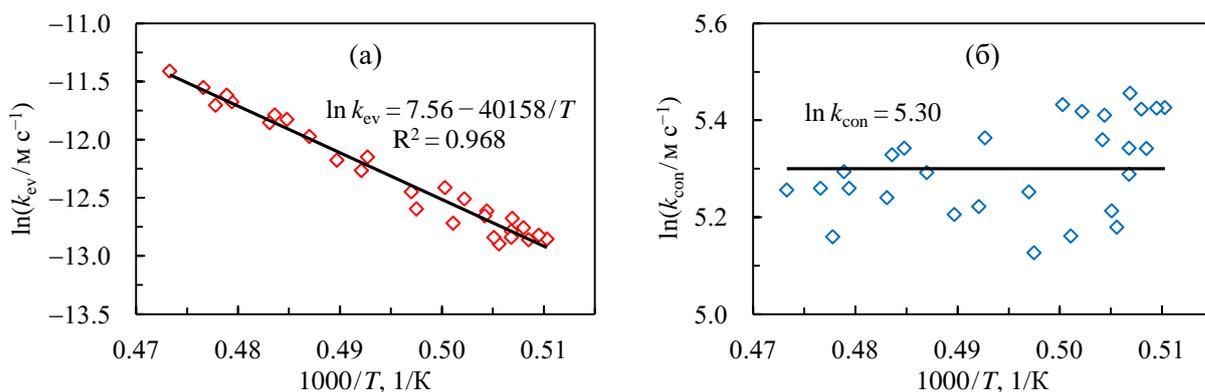


Рис. 2.3. Зависимость $\ln k_{\text{ev}}$ от $1/T$ (а) и $\ln k_{\text{con}}$ от $1/T$ (б) для железа. Символы – экспериментальные данные из работы [306]; сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

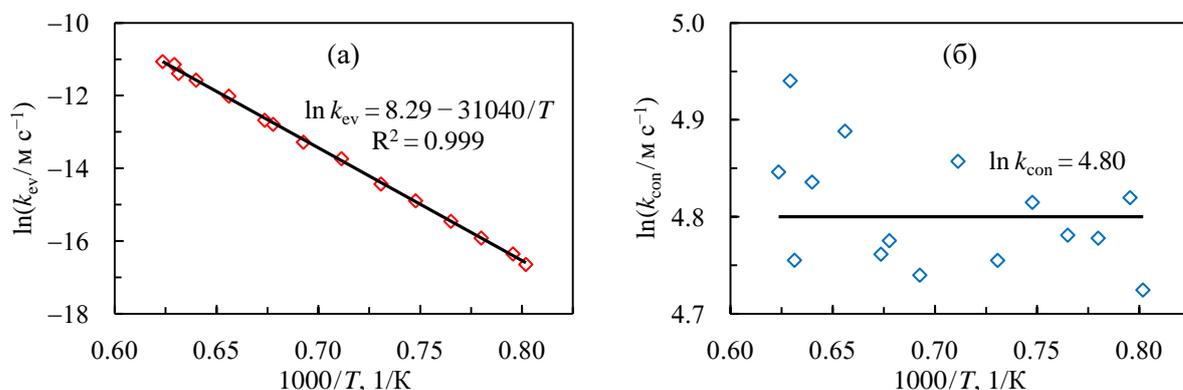


Рис. 2.4. Зависимость $\ln k_{\text{ev}}$ от $1/T$ (а) и $\ln k_{\text{con}}$ от $1/T$ (б) для серебра. Символы – экспериментальные данные из работы [307]; сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

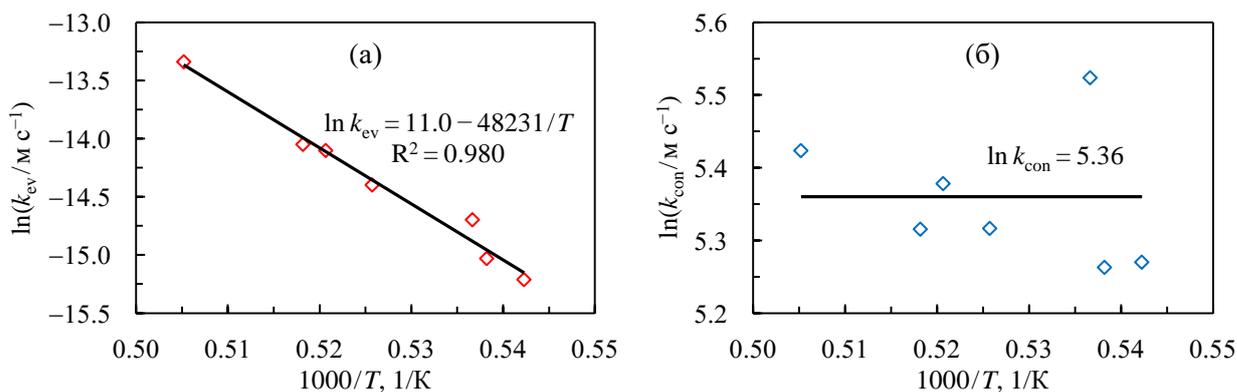


Рис. 2.5. Зависимость $\ln k_{ev}$ от $1/T$ (а) и $\ln k_{con}$ от $1/T$ (б) для никеля. Символы – экспериментальные данные из работы [308]; сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

экспериментальных точек, представленные на них, описываются линейными зависимостями. При этом важно отметить, что экспериментальные данные в координатах $\ln k_{con} - 1/T$ хорошо аппроксимируются линиями без наклона. Согласно выражению (2.37) это означает, что для жидких металлов $E_{con} = 0$. Поэтому согласно выражению (2.25) для жидких металлов $\alpha = 1$. Значения величин $\ln k_{ev0}$, E_{ev} , $\ln k_{con0}$ и E_{con} , установленные исходя из аналитического вида линейных аппроксимаций экспериментальных данных, приведены в таблице 2.1. Для каждого металла линейная аппроксимация экспериментальных данных в координатах $\ln k_{ev} - 1/T$ была получена по методу наименьших квадратов, а линейная аппроксимация экспериментальных данных в координатах $\ln k_{con} - 1/T$ соответствует среднему экспериментальному значению величины $\ln k_{con}$. С учетом установленных значений величин E_{ev} и E_{con} (таблица 2.1) из выражения (2.33) следует, что $H_{vap} = 334 \pm 12$ кДж/моль для железа, $H_{vap} = 258 \pm 2$ кДж/моль для серебра и $H_{vap} = 401 \pm 25$ кДж/моль для никеля. Важно отметить, что полученные значения величины H_{vap} хорошо согласуются с литературными значениями этой величины [312].

В таблице 2.2 приведены значения величины $\ln k_{ev0}$, рассчитанные с помощью формулы (2.32), а также значения величины $\ln k_{con0}$, рассчитанные с помощью формулы (2.31). Для

Таблица 2.1. Значения величин $\ln k_{ev0}$, E_{ev} , $\ln k_{con0}$ и E_{con} для различных металлов, определенные на основе экспериментальных данных.

Ссылка	Вещество	Диапазон температур, К	$\ln(k_{ev0}/\text{M c}^{-1})$	E_{ev} , кДж/моль	$\ln(k_{con0}/\text{M c}^{-1})$	E_{con} , кДж/моль
[306]	железо	1959.6–2112.8	7.6 ± 0.7	334 ± 12	5.30 ± 0.10	0
[307]	серебро	1247.0–1603.6	8.3 ± 0.2	258 ± 2	4.80 ± 0.06	0
[308]	никель	1844.1–1979.4	11.0 ± 1.6	401 ± 25	5.36 ± 0.09	0

Таблица 2.2. Расчетные значения величин $\ln k_{ev0}$ и $\ln k_{con0}$.

Вещество	T, K	$\ln(k_{ev0}/M \text{ c}^{-1})$	$\ln(k_{con0}/M \text{ c}^{-1})$
железо	2036.2	7.7	5.39
серебро	1425.3	8.4	4.88
никель	1911.8	11.0	5.34

каждого металла при проведении таких расчетов в качестве значения температуры принималась средняя температура из экспериментального диапазона температур, а в качестве значений величин E_{ev} и E_{con} принимались значения этих величин, приведенные в таблице 2.1. Равновесное давление p_{1-v} и плотность ρ рассчитывались с помощью эмпирических уравнений из работ [309–311]. Сравнительный анализ таблиц 2.1 и 2.2 показывает, что экспериментальные и расчетные значения величин $\ln k_{ev0}$ и $\ln k_{con0}$ прекрасно согласуются между собой. Данный факт свидетельствует о том, что формулы (2.31) и (2.32), полученные в рамках теории активных столкновений, являются правильными.

2.2. Кинетическая модель испарения жидкости из трубки Стефана: решение диффузионной задачи Стефана

Если давление равновесия жидкость–пар p_{1-v} не намного меньше, чем общее давление в газовой фазе P , то при испарении жидкости внутри трубки Стефана возникает конвективный стефановский поток. Стефановский поток может существенно влиять на кинетику испарения жидкости из трубки Стефана. Поэтому имеется необходимость в рассмотрении как практически важного случая испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока, так и общего случая испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока.

Модель без учета стефановского потока. Рассмотрим изотермическое испарение однокомпонентной жидкости из трубки Стефана в окружающий газ (рис. 2.6). Будем считать, что молярная концентрация пара вне трубки Стефана c_{out} меньше, чем молярная концентрация пара при равновесии жидкость–пар c_{eq} , и она не изменяется в течение всего процесса испарения жидкости. При испарении жидкости из трубки Стефана допустимо рассматривать только одномерный массоперенос вдоль координатной оси z . Декартову координату z будем отсчитывать от дна трубки Стефана по направлению к ее вершине.

Рассмотрим процесс испарения жидкости при условии, что равновесное давление p_{1-v} намного меньше, чем общее давление P . В этом случае можно пренебречь конвективным

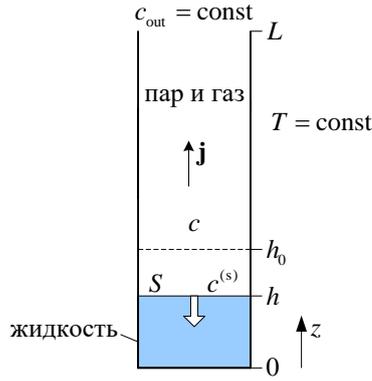


Рис. 2.6. Геометрия задачи об испарении жидкости из трубки Стефана.

стефановским потоком и считать, что массоперенос молекул пара через газовую фазу внутри трубки Стефана осуществляется исключительно посредством диффузии. Тогда уравнение диффузии для пара в газовой фазе внутри трубки Стефана запишется следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (2.38)$$

где c – молярная концентрация пара в газовой фазе внутри трубки Стефана; D – коэффициент диффузии пара в газовой фазе.

Будем считать, что в начальный момент времени внутри трубки Стефана нет молекул пара. Тогда начальное условие запишется как

$$c|_{t=0} = 0. \quad (2.39)$$

Граничное условие у вершины трубки Стефана запишется в виде

$$c|_{z=L} = c_{\text{out}}, \quad (2.40)$$

где L – длина трубки Стефана.

Молекулы пара появляются у поверхности жидкости в результате ее испарения. Затем эти молекулы диффундируют через газовую фазу к вершине трубки Стефана. Поэтому граничное условие на поверхности жидкости запишется как

$$r_v = j|_{z=h}, \quad (2.41)$$

где r_v – скорость изменения количества молей пара в ходе процесса испарения, отнесенная к площади поверхности жидкости; j – величина плотности молярного потока пара внутри трубки Стефана; h – высота слоя жидкости в трубке Стефана. Выше было показано, что для величины r_v справедливо выражение (2.30), которое в случае рассматриваемой задачи запишется в следующем виде:

$$r_v = \frac{dn_v}{Sdt} = \frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{z=h}), \quad (2.42)$$

где S – площадь поверхности жидкости в трубке Стефана. Плотность молярного потока пара внутри трубки Стефана без учета стефановского потока задается как

$$\mathbf{j} = -D\nabla c = -D \frac{\partial c}{\partial z} \mathbf{e}_z, \quad (2.43)$$

где \mathbf{e}_z – орт координатной оси z . Принимая во внимание выражения (2.42) и (2.43) и учитывая, что $r_v > 0$ и $\partial c / \partial z < 0$, граничное условие (2.41) запишется в виде

$$\frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{z=h}) = -D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=h}. \quad (2.44)$$

В трубке Стефана выполняется следующее балансовое соотношение для количества жидкости:

$$r_1 = \frac{dn_1}{Sdt} = \frac{\rho}{M} \frac{dh}{dt}, \quad (2.45)$$

где r_1 – скорость изменения количества молей жидкости в ходе процесса испарения, отнесенная к площади поверхности жидкости. Скорости r_1 и r_v связаны соотношением

$$r_1 = -r_v. \quad (2.46)$$

Из выражений (2.42), (2.44)–(2.46) следует уравнение движения для поверхности жидкости вида

$$\frac{\rho}{M} \frac{dh}{dt} = -\frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{z=h}) = D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=h}. \quad (2.47)$$

Начальное условие для уравнения движения (2.47) запишется как

$$h|_{t=0} = h_0, \quad (2.48)$$

где h_0 – начальная высота слоя жидкости в трубке Стефана.

Система уравнений (2.38)–(2.40), (2.44), (2.47) и (2.48) описывает процесс испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока. Данную систему уравнений можно существенно упростить в рамках квазистационарной аппроксимации. Квазистационарная аппроксимация применима тогда, когда в течение всего процесса испарения жидкости характерное время увеличения толщины слоя газовой фазы внутри трубки Стефана

$$\tau_{\text{th}} = \delta \left(\frac{d\delta}{dt} \right)^{-1} \quad (2.49)$$

на много больше, чем характерное время диффузии пара через газovou фазу внутри трубки Стефана

$$\tau_{\text{dif}} = \frac{\delta^2}{D}, \quad (2.50)$$

то есть тогда, когда

$$\frac{\tau_{\text{th}}}{\tau_{\text{dif}}} = \frac{D}{\delta \frac{d\delta}{dt}} \gg 1. \quad (2.51)$$

Здесь δ – толщина слоя газовой фазы внутри трубки Стефана ($\delta = L - h$). Если выполняется условие (2.51), то можно считать, что профиль концентрации c имеет стационарное распределение в течение всего процесса испарения жидкости из трубки Стефана. Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что условие (2.51) выполняется очень хорошо. Следовательно, при испарении жидкости из трубки Стефана применима квазистационарная аппроксимация.

В рамках квазистационарной аппроксимации в уравнении диффузии (2.38) можно пренебречь частной производной по времени и записать это уравнение как

$$\frac{d^2 c}{dz^2} = 0. \quad (2.52)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (2.52) с граничными условиями (2.40) и (2.44) является функция

$$c = c_{\text{out}} + (c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}) \frac{L - z}{\frac{4D}{\alpha \bar{v}} + L - h}. \quad (2.53)$$

Из выражения (2.53) следует, что без учета стефановского потока при фиксированном значении величины h зависимость величины c от координаты z является линейной. Кроме того, из выражения (2.53) следует, что в общем случае молярная концентрация пара у поверхности жидкости $c^{(s)} \equiv c(h)$ не равняется равновесной молярной концентрации c_{eq} : анализ выражения (2.53) показывает, что значение величины $c^{(s)}$ варьируется в диапазоне от c_{out} до c_{eq} в зависимости от значений величины D и комплекса $\alpha \bar{v}/4$.

Подставляя выражение (2.53) в выражение (2.47), получим следующее уравнение движения для поверхности жидкости:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}}{\frac{4D}{\alpha \bar{v}} + L - h}. \quad (2.54)$$

Физически значимое решение дифференциального уравнения (2.54) с начальным условием (2.48) имеет вид

$$h = L + \frac{4D}{\alpha \bar{v}} - \sqrt{\left(L - h_0 + \frac{4D}{\alpha \bar{v}} \right)^2 + \frac{2DM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}) t}. \quad (2.55)$$

Выражения (2.53) и (2.55) описывают процесс испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока в случае, когда этот процесс протекает в диффузионно-

кинетическом режиме. Анализ выражений (2.53) и (2.54) показывает, что жидкость испаряется из трубки Стефана в диффузионно-кинетическом режиме в случае, когда $L-h \sim 4D/\alpha\bar{v}$. В диффузионно-кинетическом режиме на кинетику испарения жидкости из трубки Стефана влияют как интенсивность диффузии пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана, которая характеризуется величиной D , так и внутренняя кинетика процесса испарения, которая характеризуется комплексом $\alpha\bar{v}/4$.

Если в течение всего процесса испарения жидкости из трубки Стефана выполняется условие

$$L-h \gg \frac{4D}{\alpha\bar{v}}, \quad (2.56)$$

то можно считать, что этот процесс протекает в диффузионном режиме. В этом случае скорость испарения жидкости из трубки Стефана будет лимитироваться только интенсивностью диффузии пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана, а внутренняя кинетика процесса испарения не будет влиять на эту скорость.

Выражение (2.53) с учетом условия (2.56) запишется следующим образом:

$$c = c_{\text{out}} + (c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}) \frac{L-z}{L-h}. \quad (2.57)$$

Из выражения (2.57) следует, что при испарении жидкости из трубки Стефана в диффузионном режиме $c^{(s)} = c_{\text{eq}}$.

При условии (2.56) уравнение движения (2.54) запишется как

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}}{L-h}. \quad (2.58)$$

Дифференциальное уравнение (2.58) с начальным условием (2.48) имеет следующее физически значимое решение:

$$h = L - \sqrt{(L-h_0)^2 + \frac{2DM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}) t}. \quad (2.59)$$

Если в течение всего процесса испарения жидкости из трубки Стефана выполняется условие

$$L-h \ll \frac{4D}{\alpha\bar{v}}, \quad (2.60)$$

то можно считать, что этот процесс протекает в кинетическом режиме. В этом случае скорость испарения жидкости из трубки Стефана будет лимитироваться только внутренней кинетикой процесса испарения, а интенсивность диффузии пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана не будет влиять на эту скорость.

При условии (2.60) выражение (2.53) переходит в выражение

$$c = c_{\text{out}}. \quad (2.61)$$

Таким образом, при испарении жидкости из трубки Стефана в кинетическом режиме $c^{(s)} = c_{\text{out}}$.

Уравнение движения (2.54) с учетом условия (2.60) запишется в виде

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{\alpha\bar{v}M}{4\rho}(c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}). \quad (2.62)$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (2.62) с начальным условием (2.48), получим, что

$$h = h_0 - \frac{\alpha\bar{v}M}{4\rho}(c_{\text{eq}} - c_{\text{out}})t. \quad (2.63)$$

Определенный практический интерес представляет начальная стадия процесса испарения жидкости из трубки Стефана, когда $h \approx h_0$. При условии $h = h_0$ из выражений (2.42), (2.46) и (2.53) следует следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dm}{dt} = -SDM \frac{c_{\text{eq}} - c_{\text{out}}}{\frac{4D}{\alpha\bar{v}} + L - h_0}, \quad (2.64)$$

где m – масса жидкости в трубке Стефана.

Начальное условие для уравнения (2.64) запишется как

$$m|_{t=0} = m_0, \quad (2.65)$$

где m_0 – начальная масса жидкости в трубке Стефана.

Интегрируя дифференциальное уравнение (2.64) с начальным условием (2.65), получим выражение вида

$$m = m_0 - SDM \frac{(c_{\text{eq}} - c_{\text{out}})t}{\frac{4D}{\alpha\bar{v}} + L - h_0}. \quad (2.66)$$

Выражение (2.66) описывает кинетику начальной стадии процесса испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока в случае, когда этот процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Если процесс испарения жидкости из трубки Стефана протекает в диффузионном режиме при выполнении условия (2.56), то выражение (2.66) преобразуется в выражение

$$m = m_0 - SDM \frac{(c_{\text{eq}} - c_{\text{out}})t}{L - h_0}, \quad (2.67)$$

а если процесс испарения жидкости из трубки Стефана протекает в кинетическом режиме при выполнении условия (2.60), то выражение (2.66) преобразуется в выражение

$$m = m_0 - \frac{\alpha\bar{v}SM}{4}(c_{\text{eq}} - c_{\text{out}})t. \quad (2.68)$$

Модель с учетом стефановского потока. Рассмотрим изотермическое испарение однокомпонентной жидкости из трубки Стефана в окружающий газ в рамках всех допущений, сделанных выше (рис. 2.6). Однако сейчас рассмотрим случай испарения жидкости, у которой равновесное давление p_{1-v} при заданной температуре не намного меньше, чем общее давление P . В этом случае на интенсивность массопереноса молекул пара через газовую фазу внутри трубки Стефана будет заметно влиять конвективный стефановский поток. Поэтому в этом случае следует учитывать поправку на этот поток.

Плотность молярного потока пара внутри трубки Стефана с учетом стефановского потока задается как

$$\mathbf{j} = -D\nabla c + c\mathbf{v}, \quad (2.69)$$

где \mathbf{v} – скорость стефановского потока. Можно показать [54, 95, 313], что в случае испарения жидкости

$$\mathbf{v} = \frac{RT}{P} \mathbf{j}. \quad (2.70)$$

Из выражений (2.69) и (2.70) следует, что

$$\mathbf{j} = -\frac{D}{1 - \frac{cRT}{P}} \nabla c = -\frac{D}{1 - \frac{cRT}{P}} \frac{\partial c}{\partial z} \mathbf{e}_z, \quad (2.71)$$

$$\mathbf{v} = -\frac{D}{\frac{P}{RT} - c} \nabla c = -\frac{D}{\frac{P}{RT} - c} \frac{\partial c}{\partial z} \mathbf{e}_z. \quad (2.72)$$

Уравнение диффузии для пара в газовой фазе внутри трубки Стефана с учетом стефановского потока запишется в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \mathbf{v} \cdot \nabla c. \quad (2.73)$$

Принимая во внимание выражение (2.72), уравнение диффузии (2.73) запишется как

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{D}{\frac{P}{RT} - c} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)^2. \quad (2.74)$$

В случае испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока начальное условие совпадает с выражением (2.39), граничное условие у вершины трубки Стефана совпадает с выражением (2.40), граничное условие на поверхности жидкости совпадает с выражением (2.41), уравнение движения для поверхности жидкости совпадает с выражением (2.47) и начальное условие для этого уравнения движения совпадает с выражением (2.48). Принимая во внимание выражения (2.42) и (2.71) и учитывая, что $r_v > 0$ и $\partial c / \partial z < 0$, граничное условие (2.41) запишется следующим образом:

$$\frac{\alpha\bar{v}}{4}(c_{\text{eq}} - c|_{z=h}) = \left(-\frac{D}{1 - \frac{cRT}{P}} \frac{\partial c}{\partial z} \right) \Big|_{z=h}. \quad (2.75)$$

Система уравнений, состоящая из уравнения диффузии (2.74), начального условия (2.39), граничных условий (2.40) и (2.75), уравнения движения (2.47) и начального условия (2.48) для этого уравнения движения, описывает процесс испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока. Поскольку в случае испарения жидкости из трубки Стефана применима квазистационарная аппроксимация, то данную систему уравнений можно существенно упростить.

В рамках квазистационарной аппроксимации уравнение диффузии (2.74) можно заменить на его стационарный аналог:

$$\frac{d^2c}{dz^2} + \frac{1}{\frac{P}{RT} - c} \left(\frac{dc}{dz} \right)^2 = 0. \quad (2.76)$$

Решением дифференциального уравнения (2.76) является функция

$$c = \frac{P}{RT} - B \exp(Az), \quad (2.77)$$

где A и B – некоторые коэффициенты. Для нахождения коэффициентов A и B подставим выражение (2.77) в граничные условия (2.40) и (2.75). В результате получим, что

$$c = \frac{P}{RT} - \left(\frac{P}{RT} - c_{\text{out}} \right) \exp(-A(L-z)), \quad (2.78)$$

где коэффициент A является решением трансцендентного уравнения вида

$$\left(\frac{P}{RT} - c_{\text{out}} \right) \exp(-A(L-h)) = \frac{P}{RT} \left(1 + \frac{4DA}{\alpha\bar{v}} \right) - c_{\text{eq}}. \quad (2.79)$$

Анализ выражения (2.78), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), показывает, что с учетом стефановского потока при фиксированном значении величины h зависимость величины c от координаты z является нелинейной. Однако с уменьшением давления p_{1-v} (с уменьшением концентрации c_{eq}) эта зависимость спрямляется, переходя в зависимость (2.53).

Кроме того, анализ выражения (2.78), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), показывает, что с учетом стефановского потока значение величины $c^{(s)}$ также варьируется в диапазоне от c_{out} до c_{eq} в зависимости от значений величины D и комплекса $\alpha\bar{v}/4$.

Подставляя выражение (2.78) в выражение (2.47) и учитывая выражение (2.79), получим уравнение движения для поверхности жидкости вида

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{DMPA}{\rho RT}, \quad (2.80)$$

где коэффициент A является решением трансцендентного уравнения (2.79). Интегрирование дифференциального уравнения (2.80), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), с начальным условием (2.48) может быть проведено только численно. Из такого численного интегрирования можно определить зависимость величины h от времени.

Выражение (2.78), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), и дифференциальное уравнение (2.80), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), с начальным условием (2.48) описывают процесс испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока при условии $L-h \sim 4D/\alpha\bar{v}$. При этом условии на кинетику испарения жидкости из трубки Стефана будут влиять как интенсивность массопереноса молекул пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана, так и внутренняя кинетика процесса испарения. Если выполняется условие (2.56), то на кинетику процесса испарения жидкости из трубки Стефана будет влиять только интенсивность массопереноса молекул пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана, а если выполняется условие (2.60), то на кинетику этого процесса будет влиять только внутренняя кинетика процесса испарения.

Анализ показывает, что при выполнении условия (2.56) в правой части трансцендентного уравнения (2.79) можно пренебречь слагаемым $4DA/\alpha\bar{v}$. Тогда из этого уравнения коэффициент A можно выразить явно:

$$A = \frac{1}{L-h} \ln \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{\text{out}}}{\frac{P}{RT} - c_{\text{eq}}} \right). \quad (2.81)$$

С учетом выражения (2.81) выражение (2.78) запишется как

$$c = \frac{P}{RT} - \left(\frac{P}{RT} - c_{\text{out}} \right) \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{\text{eq}}}{\frac{P}{RT} - c_{\text{out}}} \right)^{\frac{L-z}{L-h}}. \quad (2.82)$$

Из выражения (2.82) следует, что $c^{(s)} = c_{\text{eq}}$ при выполнении условия (2.56). Следует отметить, что выражение (2.82) для величины c совпадает с выражением для этой величины, полученным в монографии [95].

Уравнение движения (2.80) с учетом выражения (2.81) запишется следующим образом:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{DMP}{\rho RT} \frac{1}{L-h} \ln \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{\text{out}}}{\frac{P}{RT} - c_{\text{eq}}} \right). \quad (2.83)$$

Дифференциальное уравнение (2.83) с начальным условием (2.48) имеет физически значимое решение вида

$$h = L - \sqrt{(L - h_0)^2 + \frac{2DMP}{\rho RT} \ln \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{out}}{\frac{P}{RT} - c_{eq}} \right) t}. \quad (2.84)$$

Следует отметить, что если $p_{l-v} \ll P$ ($c_{eq} \ll P/RT$), то

$$\left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{eq}}{\frac{P}{RT} - c_{out}} \right)^{\frac{L-z}{L-h}} = \left(1 - \frac{c_{eq} - c_{out}}{\frac{P}{RT} - c_{out}} \right)^{\frac{L-z}{L-h}} \approx 1 - \frac{c_{eq} - c_{out}}{\frac{P}{RT} - c_{out}} \frac{L-z}{L-h}, \quad (2.85)$$

$$\ln \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{out}}{\frac{P}{RT} - c_{eq}} \right) = \ln \left(1 - \frac{c_{out} RT}{P} \right) - \ln \left(1 - \frac{c_{eq} RT}{P} \right) \approx \frac{RT}{P} (c_{eq} - c_{out}). \quad (2.86)$$

С учетом разложения (2.85) выражение (2.82) переходит в выражение (2.57), а с учетом разложения (2.86) выражение (2.84) переходит в выражение (2.59). Таким образом, выражение (2.57) является частным случаем выражения (2.82), а выражение (2.59) является частным случаем выражения (2.84), чего и следовало ожидать.

Как показывает анализ, при выполнении условия (2.60) выражение (2.78), где коэффициент A определяется из выражения (2.79), переходит в выражение (2.61). С учетом этого уравнение движения (2.47) запишется как уравнение движения (2.62). Интегрирование данного уравнения движения с начальным условием (2.48) приводит к выражению (2.63). Таким образом, при выполнении условия (2.60) описание процесса испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока полностью совпадает с описанием процесса испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока. Данный факт объясняется тем, что при выполнении этого условия интенсивность массопереноса молекул пара от поверхности жидкости к вершине трубки Стефана не влияет на скорость испарения жидкости из трубки Стефана.

При условии $h = h_0$ из выражений (2.42), (2.46), (2.78) и (2.79) следует дифференциальное уравнение вида

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{SDMPA}{RT}, \quad (2.87)$$

где коэффициент A является решением трансцендентного уравнения

$$\left(\frac{P}{RT} - c_{out} \right) \exp(-A(L - h_0)) = \frac{P}{RT} \left(1 + \frac{4DA}{\alpha \bar{v}} \right) - c_{eq}. \quad (2.88)$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (2.87) с начальным условием (2.65), получим, что

$$m = m_0 - \frac{SDMPAt}{RT}. \quad (2.89)$$

Выражение (2.89), где коэффициент A определяется из выражения (2.88), описывает кинетику начальной стадии процесса испарения жидкости из трубки Стефана, когда $h \approx h_0$, с учетом стефановского потока при условии $L - h \sim 4D/\alpha\bar{v}$. Анализ показывает, что если испарение жидкости из трубки Стефана происходит при условии (2.56), то выражение (2.89), где коэффициент A определяется из выражения (2.88), преобразуется в выражение

$$m = m_0 - \frac{SDMP}{RT} \frac{1}{L - h_0} \ln \left(\frac{\frac{P}{RT} - c_{\text{out}}}{\frac{P}{RT} - c_{\text{eq}}} \right) t. \quad (2.90)$$

Следует отметить, что при $p_{1-v} \ll P$ ($c_{\text{eq}} \ll P/RT$) с учетом разложения (2.86) выражение (2.90) переходит в выражение (2.67), то есть выражение (2.67) является частным случаем выражения (2.90). Также анализ показывает, что если испарение жидкости из трубки Стефана происходит при условии (2.60), то выражение (2.89), где коэффициент A определяется из выражения (2.88), преобразуется в выражение (2.68).

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. Как правило, в процессе испарения жидкости из трубки Стефана выполняется условие (2.56). Это означает, что в большинстве случаев этот процесс протекает в диффузионном режиме. Испарение жидкости из трубки Стефана в диффузионно-кинетическом режиме, когда выполняется условие $L - h \sim 4D/\alpha\bar{v}$, может наблюдаться для трудно испаряющихся жидкостей, которые характеризуются малым коэффициентом конденсации α . Испарение жидкости из трубки Стефана протекает в кинетическом режиме только при ее испарении в вакуум. Сравнение экспериментальных данных по кинетике испарения жидкости из трубки Стефана, протекающего в диффузионном режиме, с расчетными данными позволяет определить значение коэффициента диффузии D , а сравнение экспериментальных данных по кинетике испарения жидкости из трубки Стефана, протекающего в кинетическом режиме, с расчетными данными позволяет определить значение коэффициента конденсации α .

В работе [314] при температуре 298.15 К экспериментально исследовалась кинетика испарения различных жидкостей из трубки Стефана с внутренним диаметром 17.8 мм ($S = 2.488 \text{ см}^2$) и длиной 40 мм. В этих экспериментах окружающим газом, в который испарялись жидкости, был азот, а общее давление в газовой фазе составляло 1 атм. Также в этих экспериментах у открытого конца трубки Стефана был установлен поток газообразного азота. На рис. 2.7(а) показаны экспериментальные данные из работы [314] по кинетике

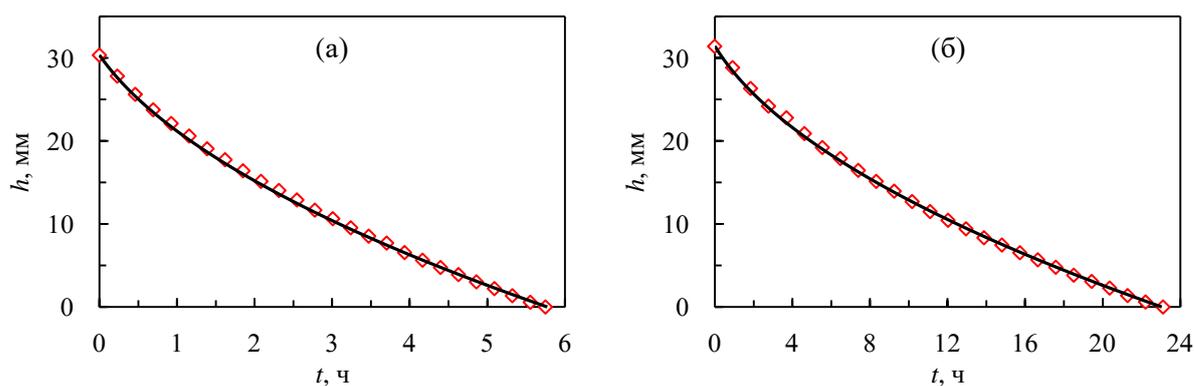


Рис. 2.7. Изменение со временем высоты слоя жидкого н-пентана (а) и н-гексана (б) в процессе их испарения из трубки Стефана в азот при $L=40$ мм, $T=298.15$ К, $P=1$ атм и $c_{\text{out}}=0$. Символы – экспериментальные данные из работы [314]; сплошные линии – расчетные данные.

испарения н-пентана в азот при $h_0 = 30.34$ мм, а на рис. 2.7(б) показаны экспериментальные данные из работы [314] по кинетике испарения н-гексана в азот при $h_0 = 31.40$ мм. Экспериментальные условия работы [314] свидетельствуют о том, что н-пентан и н-гексан испарялись в экспериментах этой работы при условии (2.56), то есть они испарялись в диффузионном режиме. Кроме того, экспериментальные условия работы [314] свидетельствуют о том, что на кинетику испарения н-пентана и н-гексана в экспериментах этой работы оказывал влияние стефановский поток, поскольку при данных условиях $p_{\text{L-V}}/P = 0.67$ для н-пентана и $p_{\text{L-V}}/P = 0.20$ для н-гексана.

На рис. 2.7 также показаны расчетные данные, которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными. Эти расчетные данные были получены по формуле (2.84). Наилучшего согласия расчетных данных с экспериментальными данными добивались путем варьирования параметром D в уравнении (2.84). Значения коэффициента диффузии D_{exp} , при которых расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными, приведены в таблице 2.3. На рис. 2.8 показаны приведенные профили концентрации c/c_{eq} для н-пентана и н-гексана в газовой фазе внутри трубки Стефана при экспериментальных условиях работы [314] и значениях D_{exp} из таблицы 2.3. Эти профили были получены с помощью

Таблица 2.3. Экспериментальные и расчетные значения коэффициента диффузии D при температуре 298.15 К.

Ссылка	Система	D_{exp} , мм ² /с	D_{calc} , мм ² /с
[314]	н-пентан–азот	6.8	8.4
	н-гексан–азот	7.7	7.7
[319]	вода–азот	19.5	25.1

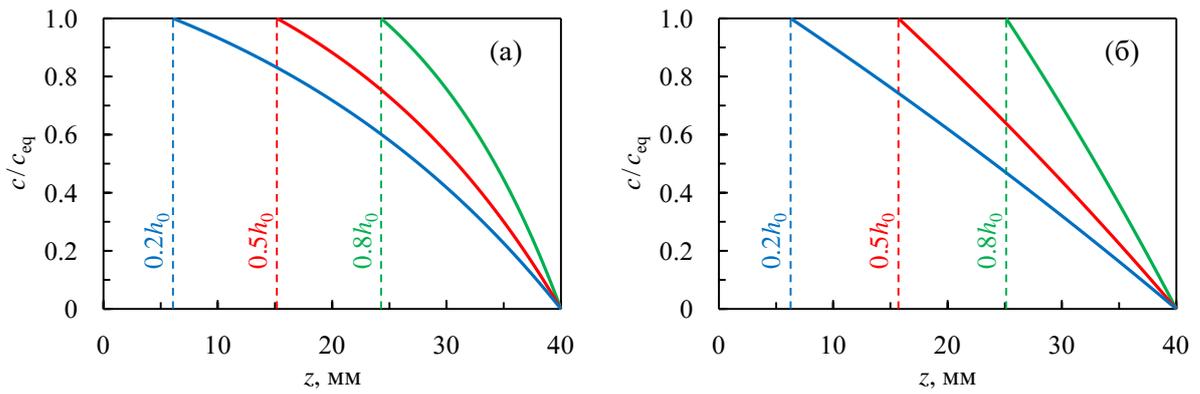


Рис. 2.8. Приведенные профили концентраций н-пентана (а) и н-гексана (б) в газовой фазе внутри трубки Стефана при различных значениях величины h , соответствующие экспериментальным условиям работы [314] и значениям D_{exp} из таблицы 2.3.

формулы (2.82) при различных значениях величины h . При получении расчетных данных, представленных на рис. 2.7 и 2.8, принималось, что $c_{\text{out}} = 0$, а равновесная молярная концентрация c_{eq} рассчитывалась по формуле (2.14). Равновесное давление $p_{\text{l-v}}$ для н-пентана и н-гексана рассчитывалось с помощью эмпирических уравнений из работы [315], а плотность ρ для этих веществ рассчитывалась с помощью эмпирических уравнений из работы [316].

Интересно сравнить значения D_{exp} , полученные путем сравнения расчетных и экспериментальных данных, со значениями коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе. Значения этого коэффициента молекулярной диффузии при низких давлениях можно рассчитать в рамках кинетической теории Чепмена–Энскога, если парные взаимодействия молекул описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса [317]:

$$D = \frac{0.2628}{P(\sigma_1 + \sigma_2)^2 \Omega^*(T^*)} \sqrt{8T^3 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \quad (2.91)$$

где

$$T^* = \frac{k_B T}{\sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}}. \quad (2.92)$$

Здесь D – коэффициент молекулярной диффузии в бинарной смеси газов в $\text{мм}^2/\text{с}$; T – температура в К; P – общее давление в газовой фазе в атм; M_1 и M_2 – молярные массы молекул сортов 1 и 2 в г/моль; $\Omega^*(T^*)$ – приведенный диффузионный интеграл столкновений; σ_1 и σ_2 – параметры потенциала Леннарда-Джонса для молекул сортов 1 и 2 в Å; ε_1/k_B и ε_2/k_B – параметры потенциала Леннарда-Джонса для молекул сортов 1 и 2 в К; k_B – постоянная Больцмана. Значения интеграла столкновений $\Omega^*(T^*)$ можно рассчитать, используя следующее эмпирическое уравнение [318]:

$$\Omega^*(T^*) = \frac{1.06036}{T^{*0.1561}} + \frac{0.193}{e^{0.47635T^*}} + \frac{1.03587}{e^{1.52996T^*}} + \frac{1.76474}{e^{3.89411T^*}}. \quad (2.93)$$

Значения коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанные по формуле (2.91) для систем н-пентан–азот и н-гексан–азот при $T = 298.15$ К, приведены в таблице 2.3. Такие значения были получены при параметрах потенциала Леннарда-Джонса, приведенных в таблице 2.4. Эти параметры были взяты из монографии [317].

В работе [319] приведены экспериментальные данные по кинетике начальной стадии испарения воды из трубки Стефана в азот, когда $h \approx h_0$. Экспериментальная установка, которая использовалась в работе [319], была аналогична экспериментальной установке, которая использовалась в работе [314]. Термобарические условия в этих работах также совпадали. Экспериментальные данные из работы [319] при $h_0 = 19$ мм показаны на рис. 2.9. Анализ экспериментальных условий работы [319] показывает, что вода в эксперименте этой работы испарялась в диффузионном режиме, поскольку в ходе него выполнялось условие (2.56). Также анализ экспериментальных условий работы [319] показывает, что в эксперименте этой работы можно пренебречь стефановским потоком, поскольку при данных условиях $p_{\text{л-в}}/P = 0.03$

Таблица 2.4. Параметры потенциала Леннарда-Джонса.

Газ	$\varepsilon/k_B, \text{ К}$	$\sigma, \text{ \AA}$
азот	79.8	3.749
н-пентан	345.0	5.769
н-гексан	413.0	5.909
воздух	84.0	3.689
этанол	391.0	4.455

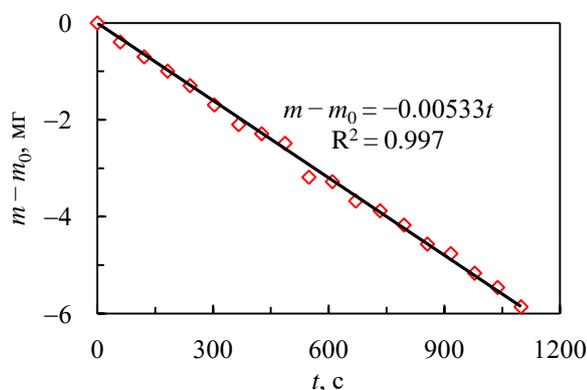


Рис. 2.9. Изменение со временем массы жидкой воды в трубке Стефана на начальной стадии процесса ее испарения в азот при $L = 40$ мм, $h_0 = 19$ мм, $S = 2.488$ см², $T = 298.15$ К, $P = 1$ атм и $c_{\text{out}} = 0$. Символы – экспериментальные данные из работы [319]; сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных.

для воды.

Экспериментальные данные по кинетике начальной стадии испарения жидкости из трубки Стефана должны описываться линейной зависимостью согласно представленной модели. Рисунок 2.9 подтверждает это теоретическое предсказание, так как экспериментальные данные, представленные на нем, прекрасно аппроксимируются линейной зависимостью. Линейная аппроксимация экспериментальных данных, показанная на рис. 2.9, была получена по методу наименьших квадратов. Из аналитического выражения для этой линейной аппроксимации был определен ее угловой коэффициент. На основе значения этого углового коэффициента с помощью выражения (2.67) было рассчитано значение коэффициента диффузии D_{exp} . Данное значение приведено в таблице 2.3. При расчете принималось, что $c_{\text{out}} = 0$, а равновесная молярная концентрация c_{eq} рассчитывалась по формуле (2.14). Равновесное давление $p_{1,v}$ для воды рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [320]. Следует отметить, что профиль концентрации c для воды в газовой фазе внутри трубки Стефана при экспериментальных условиях работы [319] задается с помощью выражения (2.57) при $h = h_0$ и является линейным.

Молекулы воды обладают большим электрическим дипольным моментом, а также между ними образуются сильные водородные связи. Поэтому парные взаимодействия этих молекул не описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса. Это означает, что формулу (2.91) нельзя применять для расчета значений коэффициента молекулярной диффузии воды в азоте. Однако значения этого коэффициента молекулярной диффузии можно рассчитать с помощью следующего эмпирического уравнения, применимого в диапазоне температур от 282 до 373 К [321]:

$$D = \frac{1.87 \cdot 10^{-4} T^{2.072}}{P}, \quad (2.94)$$

где коэффициент диффузии D в $\text{мм}^2/\text{с}$, температура T в К, а общее давление P в атм. Значения коэффициента молекулярной диффузии воды в азоте, рассчитанные по формуле (2.94), хорошо согласуются с экспериментальными значениями этого коэффициента диффузии [322–324]. Значение коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанное по формуле (2.94) для системы вода–азот при $T = 298.15$ К, приведено в таблице 2.3.

Из рис. 2.7 и 2.9 видно, что расчетные кривые точно описывают экспериментальные данные по кинетике испарения различных жидкостей из трубки Стефана. Данный факт свидетельствует о том, что представленная модель является верной. Эта модель полностью описывает процесс испарения жидкости из трубки Стефана.

Из таблицы 2.3 видно, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp}

из работ [314, 319] хорошо согласуются с расчетными значениями коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} . Особенно обращает на себя внимание точное совпадение этих значений для системы н-гексан–азот. Это означает, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [314, 319] следует считать значениями коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе.

При испарении жидкости внутри трубки Стефана может возникать естественная конвекция в газовой фазе, которая может существенно увеличить интенсивность массопереноса молекул пара от поверхности жидкости к вершине трубки [84, 325–327]. Естественная конвекция в газовой фазе подавляется в трубке Стефана малого диаметра [328]. Важно отметить, что представленная модель применима и в случае испарения жидкости из трубки Стефана, в которой имеется естественная конвекция в газовой фазе. В этом случае под коэффициентом диффузии D следует просто понимать эффективный коэффициент диффузии пара в газовой фазе.

2.3. Кинетическая модель испарения сферической капли

Рассмотрим испарение однокомпонентной сферической капли в окружающий газ (рис. 2.10). Будем считать, что температура вдали от капли T_{∞} и молярная концентрация пара вдали от капли c_{∞} являются неизменными. Кроме того, будем считать, что давление насыщенного пара намного ниже, чем общее давление в газовой фазе – данное допущение позволяет пренебречь стефановским потоком.

При испарении сферической капли в газовой фазе возникает плотность молярного потока пара \mathbf{j} , направленная от капли, и плотность теплового потока \mathbf{q} , направленная к капле. Это связано с тем, что в результате испарения молярная концентрация пара у поверхности капли $c^{(s)}$ будет выше, чем молярная концентрация c_{∞} , а температура поверхности капли T_s будет ниже, чем температура T_{∞} . В случае испарения сферической капли в окружающий газ можно считать, что температура внутри капли однородна и равна температуре T_s . Важно отметить, что температура T_s является примерно постоянной на протяжении большей части

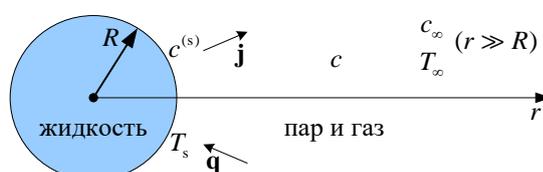


Рис. 2.10. Геометрия задачи об испарении сферической капли в окружающий газ.

процесса испарения сферической капли (за исключением начальной и конечной стадии этого процесса) [329–331]. Поэтому далее будем рассматривать только задачу массопереноса пара от поверхности испаряющейся капли, считая температуру T_s известной и постоянной во времени.

Рассмотрим сферическую систему координат с началом в центре капли. Тогда уравнение диффузии для пара в газовой фазе запишется следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (2.95)$$

где c – молярная концентрация пара в газовой фазе; r – радиальная координата в сферической системе координат.

Начальное условие в случае рассматриваемой задачи запишется как

$$c|_{t=0} = c_\infty. \quad (2.96)$$

Если парогазовая смесь является идеальной, то

$$c_\infty = \frac{p_\infty}{k_B N_A T_\infty}, \quad (2.97)$$

где p_∞ – парциальное давление пара вдали от капли.

В результате процесса испарения у поверхности капли появляются молекулы пара, которые затем диффундируют через окружающий газ. Поэтому граничное условие на поверхности капли запишется в виде

$$r_v = j|_{r=R}, \quad (2.98)$$

где r_v – скорость изменения количества молей пара в ходе процесса испарения, отнесенная к площади поверхности капли; j – величина плотности молярного потока пара в газовой фазе; R – радиус капли. Для величины r_v справедливо выражение (2.30), которое в случае испарения сферической капли запишется следующим образом:

$$r_v = \frac{dn_v}{S dt} = \frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{r=R}), \quad (2.99)$$

где

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T_s}{\pi m}}. \quad (2.100)$$

Здесь S – площадь поверхности капли; m – масса молекулы пара. Если парогазовая смесь является идеальной, то

$$c_{\text{eq}} = \frac{p_{1-v}(T_s)}{k_B N_A T_s}, \quad (2.101)$$

где $p_{1-v}(T_s)$ – давление равновесия жидкость–пар при температуре T_s . Плотность молярного

потока пара в газовой фазе задается как

$$\mathbf{j} = -D \frac{\partial c}{\partial r} \mathbf{e}_r, \quad (2.102)$$

где \mathbf{e}_r – орт радиальной координаты в сферической системе координат. Принимая во внимание выражения (2.99) и (2.102) и учитывая, что $r_v > 0$ и $\partial c / \partial r < 0$, граничное условие (2.98) запишется как

$$\frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{r=R}) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (2.103)$$

Граничное условие вдали от капли имеет следующий вид:

$$c|_{r \rightarrow \infty} = c_{\infty}. \quad (2.104)$$

При испарении сферической капли выполняется балансовое соотношение для количества жидкости вида

$$r_1 = \frac{dn_1}{S dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dR}{dt}, \quad (2.105)$$

где r_1 – скорость изменения количества молей жидкости в ходе процесса испарения, отнесенная к площади поверхности капли. Из выражений (2.46), (2.99), (2.103) и (2.105) следует следующее уравнение движения для поверхности капли:

$$\frac{\rho}{M} \frac{dR}{dt} = -\frac{\alpha \bar{v}}{4} (c_{\text{eq}} - c|_{r=R}) = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (2.106)$$

Начальное условие для уравнения движения (2.106) запишется как

$$R|_{t=0} = R_0, \quad (2.107)$$

где R_0 – начальный радиус капли.

Система уравнений (2.95), (2.96), (2.103), (2.104), (2.106) и (2.107) описывает процесс испарения сферической капли в окружающий газ. Данную систему уравнений можно существенно упростить, если учесть, что при не очень большом давлении насыщенного пара испарение сферической капли можно рассматривать как квазистационарный процесс [98]. Далее решим полученную систему уравнений в рамках квазистационарного приближения.

В рамках квазистационарного приближения можно считать, что $\partial c / \partial t = 0$. Тогда уравнение диффузии (2.95) запишется в виде

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0. \quad (2.108)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (2.108) с граничными условиями (2.103) и (2.104) является функция

$$c = c_{\infty} + \frac{c_{\text{eq}} - c_{\infty}}{1 + \frac{4D}{\alpha \bar{v}} \frac{R}{r}}. \quad (2.109)$$

Подставляя выражение (2.109) в выражение (2.106), получим уравнение движения для поверхности капли вида

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DM}{\rho} \frac{c_{\text{eq}} - c_{\infty}}{\frac{4D}{\alpha \bar{v}} + R}. \quad (2.110)$$

Дифференциальное уравнение (2.110) с начальным условием (2.107) имеет следующее физически значимое решение:

$$R = -\frac{4D}{\alpha \bar{v}} + \sqrt{\left(R_0 + \frac{4D}{\alpha \bar{v}}\right)^2 - \frac{2DM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\infty}) t}. \quad (2.111)$$

Скорость испарения сферической капли в окружающий газ задается как

$$I = 4\pi r^2 j = -4\pi r^2 D \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (2.112)$$

Подстановка выражения (2.109) в выражение (2.112) дает

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{4D}{\alpha \bar{v}} \frac{R}{r}}, \quad (2.113)$$

где I_0 – скорость испарения капли, задаваемая формулой Максвелла (1.36). Таким образом, скорость испарения сферической капли в рамках представленной модели определяется с помощью выражения (2.113).

Анализ представленной модели показывает, что испарение сферической капли в окружающий газ может происходить в одном из трех режимов: диффузионном, диффузионно-кинетическом или кинетическом. Режим испарения капли определяется ее размером.

Сферическая капля, для которой выполняется условие $R \gg 4D/\alpha \bar{v}$, испаряется в диффузионном режиме. В диффузионном режиме на кинетику испарения сферической капли влияет только интенсивность диффузии пара через окружающий газ, которая характеризуется величиной D . При условии $R \gg 4D/\alpha \bar{v}$ из выражения (2.109), уравнения движения (2.110) с начальным условием (2.107) и выражения (2.113) следуют следующие выражения:

$$c = c_{\infty} + (c_{\text{eq}} - c_{\infty}) \frac{R}{r}, \quad (2.114)$$

$$R = \sqrt{R_0^2 - \frac{2DM}{\rho} (c_{\text{eq}} - c_{\infty}) t}, \quad (2.115)$$

$$I = I_0. \quad (2.116)$$

Выражения (2.114)–(2.116) описывают процесс испарения сферической капли, который

протекает в диффузионном режиме. Из выражения (2.114) следует, что при испарении сферической капли в диффузионном режиме $c^{(s)} \equiv c(R) = c_{\text{eq}}$. Профиль концентрации (2.114) показан на рис. 2.11.

Сферическая капля, для которой выполняется условие $R \sim 4D/\alpha\bar{v}$, испаряется в диффузионно-кинетическом режиме. В диффузионно-кинетическом режиме на кинетику испарения сферической капли влияют как интенсивность диффузии пара через окружающий газ, которая характеризуется величиной D , так и внутренняя кинетика процесса испарения, которая характеризуется комплексом $\alpha\bar{v}/4$. Выражения (2.109), (2.111) и (2.113) описывают процесс испарения сферической капли, который протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Из выражения (2.109) следует, что при испарении сферической капли в диффузионно-кинетическом режиме значение величины $c^{(s)}$ варьируется в диапазоне от c_∞ до c_{eq} в зависимости от значений величины D и комплекса $\alpha\bar{v}/4$. Профиль концентрации (2.109) показан на рис. 2.11.

Сферическая капля, для которой выполняется условие $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$, испаряется в кинетическом режиме. В кинетическом режиме на кинетику испарения сферической капли влияет только внутренняя кинетика процесса испарения, которая характеризуется комплексом $\alpha\bar{v}/4$. При условии $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$ из выражения (2.109), уравнения движения (2.110) с начальным условием (2.107) и выражения (2.113) следуют выражения вида

$$c = c_\infty, \quad (2.117)$$

$$R = R_0 - \frac{\alpha\bar{v}M}{4\rho}(c_{\text{eq}} - c_\infty)t, \quad (2.118)$$

$$I = \pi R^2 \alpha\bar{v}(c_{\text{eq}} - c_\infty). \quad (2.119)$$

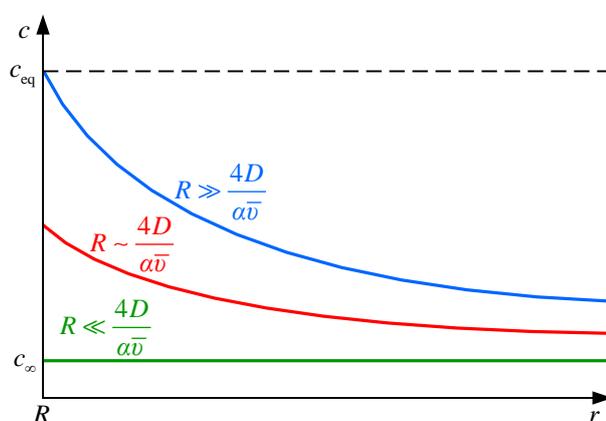


Рис. 2.11. Профили концентрации пара в окружающем газе при испарении капли в различных режимах: красная линия – диффузионно-кинетический режим; синяя линия – диффузионный режим; зеленая линия – кинетический режим.

Выражения (2.117)–(2.119) описывают процесс испарения сферической капли, который протекает в кинетическом режиме. Выражение (2.119) является формой записи формулы Герца–Кнудсена (1.33). Из выражения (2.117) следует, что при испарении сферической капли в кинетическом режиме $c^{(s)} = c_{\infty}$. Профиль концентрации (2.117) показан на рис. 2.11.

Анализ показывает, что расчетные данные, полученные по формуле (2.113) и по формуле Фукса (1.37), мало отличаются друг от друга во всем диапазоне значений величины R . При этом формула (2.113), так же как и формула Фукса (1.37), дает правильные результаты в предельных случаях: формула (2.113) переходит в формулу Максвелла (1.36) при условии $R \gg 4D/\alpha\bar{v}$ и в формулу Герца–Кнудсена (2.119) при условии $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$. Таким образом, формула (2.113) является полноценной альтернативой формуле Фукса (1.37).

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. В большинстве случаев при испарении сферических капель в окружающий газ условие $R \gg 4D/\alpha\bar{v}$ не выполняется только для очень мелких капель микронного размера. Например, в случае испарения воды в воздух при стандартных лабораторных условиях $4D/\alpha\bar{v} \approx 0.2$ мкм, а в случае испарения этанола в воздух при стандартных лабораторных условиях $4D/\alpha\bar{v} \approx 0.1$ мкм. Таким образом, испарение сферических капель в окружающий газ протекает в диффузионном режиме, как правило. Испарение сферической капли в кинетическом режиме возможно только в том случае, когда она испаряется в вакуум или же когда она интенсивно обдувается. Сравнение экспериментальных данных по кинетике испарения сферической капли в окружающий газ, протекающего в диффузионном режиме, с расчетными данными дает возможность определить значение коэффициента диффузии D , а сравнение экспериментальных данных по кинетике испарения сферической капли в окружающий газ, протекающего в кинетическом режиме, с расчетными данными дает возможность определить значение коэффициента конденсации α .

В работе [329] экспериментально изучалась кинетика испарения сферических капель воды в воздух, а в работе [330] экспериментально изучалась кинетика испарения сферических капель водно-спиртовых растворов в воздух. Эксперименты в работах [329, 330] выполнялись при атмосферном давлении на одной и той же экспериментальной установке. В этих экспериментах сферические капли с окружающим их газом находились в герметичной камере, и тем самым были изолированы от остальной атмосферы. В работах [329, 330] в рамках отдельно взятого эксперимента фиксировалось то, как в процессе испарения сферической капли менялись ее радиус R и температура T_s .

На рис. 2.12(а) показаны экспериментальные данные из работы [329] по кинетике испарения в воздух сферической капли воды с радиусом $R_0 = 0.49$ мм, а на рис. 2.12(б) показаны экспериментальные данные из работы [329] по кинетике испарения в воздух

сферической капли воды с радиусом $R_0 = 0.73$ мм. В экспериментах работы [329] температура окружающей среды была 300.65 К, а относительная влажность воздуха φ составляла 27%. На рис. 2.13(а) показаны экспериментальные данные из работы [330] по кинетике испарения сферической капли воды в воздух, а на рис. 2.13(б) показаны экспериментальные данные из работы [330] по кинетике испарения сферической капли водно-спиртового раствора с массовой долей этанола 92% в воздух. В экспериментах работы [330] начальный радиус каплей равнялся 1.06 мм, температура окружающей среды была 297.15 К, а относительная влажность воздуха составляла 24%. Из рис. 2.12 и 2.13 видно, что в экспериментах работ [329, 330] температура поверхности испаряющихся сферических каплей быстро падала ниже температуры окружающего газа и оставалась практически неизменной на протяжении долгого времени в

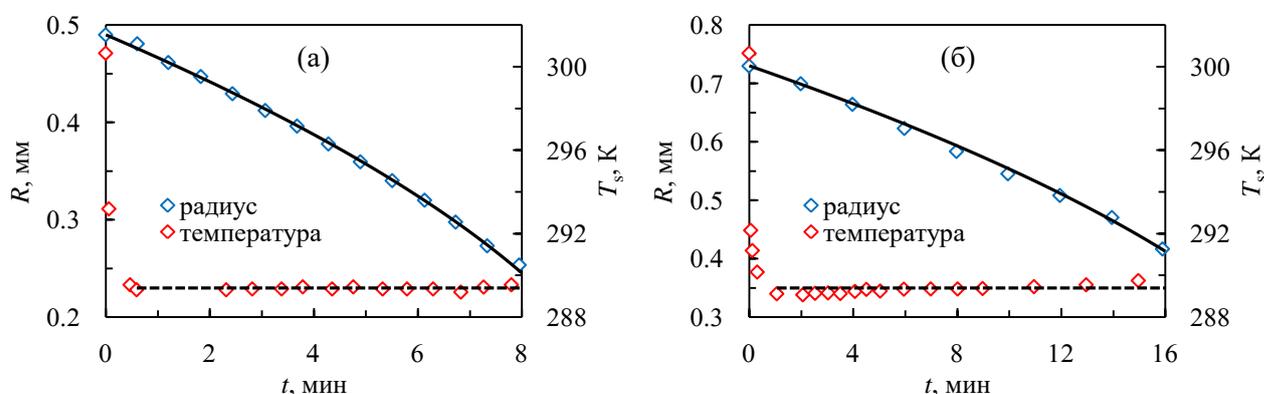


Рис. 2.12. Изменение со временем радиуса R и температуры T_s в процессе испарения сферической капли воды в воздух при $T_\infty = 300.65$ К и $\varphi = 0.27$, когда $R_0 = 0.49$ мм (а) и $R_0 = 0.73$ мм (б). Символы – экспериментальные данные из работы [329]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения температуры T_s после ее быстрого падения; сплошные линии – расчетные данные.

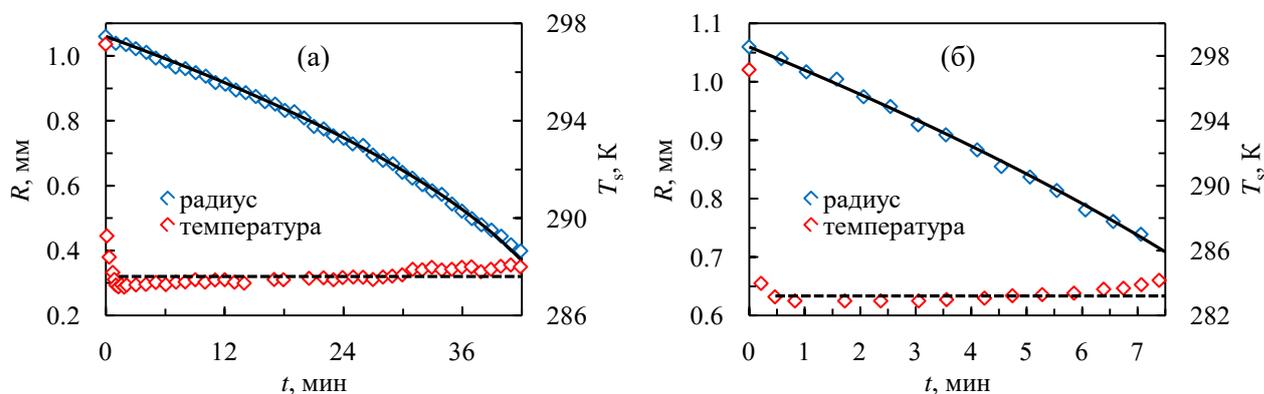


Рис. 2.13. Изменение со временем радиуса R и температуры T_s в процессе испарения сферической капли воды в воздух (а) и сферической капли водно-спиртового раствора с массовой долей этанола 92% в воздух (б) при $T_\infty = 297.15$ К и $\varphi = 0.24$. Символы – экспериментальные данные из работы [330]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения температуры T_s после ее быстрого падения; сплошные линии – расчетные данные.

процессе испарения. Среднюю температуру поверхности испаряющейся сферической капли после ее быстрого падения можно принять за экспериментальное значение температуры T_s . Значения температуры T_s , определенные на основе экспериментальных данных, показанных на рис. 2.12 и 2.13, приведены в таблице 2.5. Значения радиуса R на рис. 2.12 и 2.13 свидетельствуют о том, что сферические капли в экспериментах работ [329, 330] испарялись в диффузионном режиме.

На рис. 2.12 и 2.13 также показаны расчетные данные, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными. Эти расчетные данные были получены по формуле (2.115). Наилучшего согласия расчетных данных с экспериментальными данными добивались путем варьирования параметром D в уравнении (2.115). Значения коэффициента диффузии D_{exp} , при которых расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными, приведены в таблице 2.5. Расчетные данные, показанные на рис. 2.13(б), были получены для чистого этанола. Равновесная молярная концентрация c_{eq} для воды и этанола рассчитывалась по формуле (2.101). Молярная концентрация c_{∞} для воды рассчитывалась следующим образом:

$$c_{\infty} = \frac{p_{\infty}}{k_B N_A T_{\infty}} = \frac{\varphi p_{l-v}(T_{\infty})}{k_B N_A T_{\infty}}, \quad (2.120)$$

где $p_{l-v}(T_{\infty})$ – давление равновесия жидкость–пар при температуре T_{∞} . В случае испарения этанола принималось, что $c_{\infty} = 0$. Равновесное давление p_{l-v} рассчитывалось для воды с помощью эмпирического уравнения из работы [320], а для этанола с помощью эмпирического уравнения из работы [332]. Значения плотности ρ для воды при температуре T_s брались из справочника [333]; плотность ρ для этанола при температуре T_s рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [334].

Эмпирическое уравнение для расчета значений коэффициента молекулярной диффузии воды в воздухе в диапазоне температур от 282 до 450 К совпадает с эмпирическим уравнением (2.94) [321]. Значения коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанные по формуле

Таблица 2.5. Экспериментальные и расчетные параметры при испарении сферических капель.

Ссылка	Система	R_0 , мм	T_{∞} , К	φ	T_s , К	D_{exp} , мм ² /с	D_{calc} , мм ² /с
[329]	вода–воздух	0.49	300.65	0.27	289.4	28.0	24.5
	вода–воздух	0.73	300.65	0.27	289.4	28.2	24.5
[330]	вода–воздух	1.06	297.15	0.24	287.6	27.3	24.1
	этанол–воздух	1.06	297.15		283.2	8.8	11.2

(2.94) для системы вода–воздух при средней температуре $(T_s + T_\infty)/2$, приведены в таблице 2.5. Значения коэффициента молекулярной диффузии этанола в воздухе можно рассчитать по формуле (2.91), поскольку парные взаимодействия молекул этанола и воздуха описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса. Значение коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанное по формуле (2.91) для системы этанол–воздух при средней температуре $(T_s + T_\infty)/2$, приведено в таблице 2.5. Это значение было получено при параметрах потенциала Леннарда-Джонса, взятых из монографии [317] и приведенных в таблице 2.4.

Из рис. 2.12 и 2.13 видно, что экспериментальные данные по кинетике испарения сферических капель точно описываются расчетными кривыми. Это свидетельствует о том, что представленная модель является верной. Эту модель следует использовать как для описания экспериментальных данных по кинетике испарения сферических капель, так и для моделирования кинетики испарения сферических капель.

Из таблицы 2.5 видно, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [329, 330] хорошо согласуются с расчетными значениями коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} . Данный факт означает, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [329, 330] следует считать значениями коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе. Следует отметить, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [329, 330] являются значениями коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе в силу того, что в экспериментах этих работ сферические капли с окружающим их газом были изолированы от остальной атмосферы, и поэтому вблизи этих капель отсутствовало макроскопическое движение воздуха. При наличии макроскопических потоков воздуха вблизи сферических капель значения D_{exp} были бы в несколько раз выше, чем значения коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе.

2.4. Кинетическая модель испарения сидячей капли

Рассмотрим испарение в окружающий газ однокомпонентной капли, находящейся на твердой подложке (рис. 2.14). Будем считать, что капля по форме является шаровым сегментом с углом смачивания $\theta \leq 90^\circ$. Также будем считать, что температура в рассматриваемой системе всюду одинакова, и она не меняется в ходе процесса испарения сидячей капли из-за наличия твердой подложки, которая обладает хорошей теплопроводностью. Дополнительно примем, что молярная концентрация пара вдали от капли c_∞ также не меняется в ходе процесса испарения сидячей капли, и что равновесное давление p_{1v} намного ниже, чем общее давление в газовой

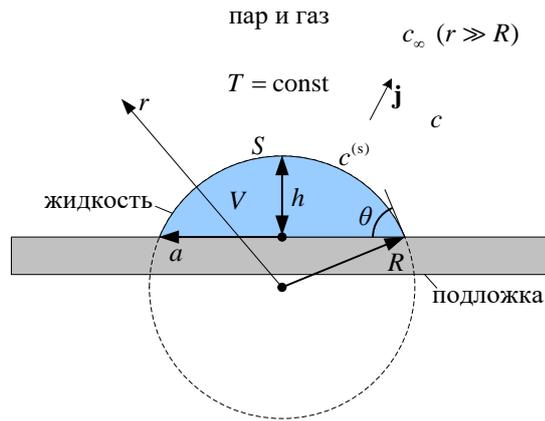


Рис. 2.14. Геометрия задачи об испарении сидячей капли в окружающий газ.

фазе. Последнее допущение позволяет пренебречь стефановским потоком.

Поскольку предполагается, что в рассматриваемой системе отсутствуют значительные градиенты температуры, то на кинетику испарения сидячей капли в окружающий газ будет влиять только интенсивность массопереноса молекул пара. Молярная концентрация пара у поверхности капли $c^{(s)}$ выше, чем молярная концентрация c_∞ , поэтому молекулы пара будут уноситься прочь от поверхности капли посредством их диффузии через окружающий газ. Будем рассматривать сферическую систему координат, выбрав ее начало в центре сферы, которая образует рассматриваемый шаровой сегмент. Тогда уравнение диффузии для пара в газовой фазе запишется как уравнение диффузии (2.95). Если равновесное давление $p_{1,v}$ не является очень большим, то испарение сидячей капли можно рассматривать как квазистационарный процесс [98, 123]. Это дает основание заменить уравнение диффузии (2.95) на стационарное уравнение диффузии (2.108). Использование уравнения (2.108) является практически всегда оправданным при испарении сидячей капли.

Молекулы пара появляются у поверхности сидячей капли в результате процесса ее испарения. После этого они начинают диффундировать через окружающий газ. Поэтому граничное условие на поверхности сидячей капли запишется аналогично граничному условию (2.98), где R – радиус сферы, которая образует шаровой сегмент. В случае рассматриваемой задачи для скорости r_v остается справедливым выражение (2.99), где величина \bar{v} задается с помощью выражения (1.31). Плотность молярного потока пара в газовой фазе задается следующим образом:

$$\mathbf{j} = -D \frac{dc}{dr} \mathbf{e}_r. \quad (2.121)$$

Из выражений (2.98), (2.99) и (2.121) следует граничное условие на поверхности сидячей капли вида

$$\frac{\alpha\bar{v}}{4}(c_{\text{eq}} - c|_{r=R}) = -D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R}. \quad (2.122)$$

При записи выражения (2.122) было учтено, что $r_v > 0$ и $dc/dr < 0$.

Вдали от сидячей капли граничное условие имеет вид граничного условия (2.104).

При испарении сидячей капли выполняется балансовое соотношение для количества жидкости вида

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt}, \quad (2.123)$$

где V – объем капли. Также при испарении сидячей капли выполняется соотношение вида

$$r_1 = \frac{dn_1}{Sdt} = -r_v. \quad (2.124)$$

Из выражений (2.99), (2.122)–(2.124) следует следующее уравнение:

$$\frac{\rho}{SM} \frac{dV}{dt} = -\frac{\alpha\bar{v}}{4}(c_{\text{eq}} - c|_{r=R}) = D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R}. \quad (2.125)$$

Уравнение (2.125) необходимо дополнить начальным условием. Запишем это условие как начальное условие (2.107), где R_0 – начальный радиус сферы, которая образует шаровой сегмент.

Система уравнений, состоящая из стационарного уравнения диффузии (2.108), граничных условий (2.104) и (2.122), уравнения (2.125) и начального условия (2.107) для этого уравнения, описывает процесс испарения сидячей капли в окружающий газ. Решением стационарного уравнения диффузии (2.108) с граничными условиями (2.104) и (2.122) является функция (2.109). Функция (2.109) в общем виде задает профиль концентрации пара в окружающем газе при испарении сидячей капли. Подставим выражение (2.109) в выражение (2.125) и получим следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{SDM}{\rho} \frac{c_{\text{eq}} - c_{\infty}}{\frac{4D}{\alpha\bar{v}} + R}. \quad (2.126)$$

Уравнение (2.126) описывает кинетику испарения сидячей капли в общем случае. Это кинетическое уравнение является полностью теоретически обоснованным, в отличие от кинетического уравнения (1.39). Поэтому именно кинетическое уравнение (2.126) должно использоваться для описания кинетики испарения сидячей капли вместо полуэмпирического уравнения (1.39).

В выражениях (2.109) и (2.126) явно учтена внутренняя кинетика процесса испарения, поскольку в них помимо величины D присутствует комплекс $\alpha\bar{v}/4$. Таким образом, эти выражения описывают испарение сидячей капли, протекающее в диффузионно-кинетическом

режиме. В диффузионно-кинетическом режиме на кинетику испарения сидячей капли влияют как интенсивность диффузии пара через окружающий газ, которая характеризуется величиной D , так и внутренняя кинетика процесса испарения, которая характеризуется комплексом $a\bar{v}/4$. Анализ выражений (2.109) и (2.126) показывает, что сидячая капля испаряется в диффузионно-кинетическом режиме при условии $R \sim 4D/a\bar{v}$. Из выражения (2.109) следует, что при этом условии молярная концентрация $c^{(s)} \equiv c(R)$ имеет значение в диапазоне от c_∞ до c_{eq} . Анализ выражений (2.109) и (2.126) также показывает, что испарение сидячей капли может протекать не только в диффузионно-кинетическом режиме, но еще в диффузионном и кинетическом режимах.

Сидячая капля испаряется в диффузионном режиме при условии $R \gg 4D/a\bar{v}$. Если выполняется это условие, то выражение (2.109) переходит в выражение (2.114), а выражение (2.126) переходит в выражение

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{SDM}{\rho R}(c_{\text{eq}} - c_\infty). \quad (2.127)$$

Выражения (2.114) и (2.127) описывают испарение сидячей капли, протекающее в диффузионном режиме. В диффузионном режиме на кинетику испарения сидячей капли влияет только интенсивность диффузии пара через окружающий газ, которая характеризуется величиной D . Из выражения (2.114) следует, что при испарении сидячей капли в диффузионном режиме $c^{(s)} = c_{\text{eq}}$. Следует отметить, что в реальности сидячая капля практически всегда испаряется в окружающий газ в диффузионном режиме, поскольку условие $R \gg 4D/a\bar{v}$ выполняется, как правило.

Сидячая капля испаряется в кинетическом режиме при условии $R \ll 4D/a\bar{v}$. Если выполняется это условие, то выражение (2.109) переходит в выражение (2.117), а выражение (2.126) переходит в выражение

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{a\bar{v}SM}{4\rho}(c_{\text{eq}} - c_\infty). \quad (2.128)$$

Выражения (2.117) и (2.128) описывают испарение сидячей капли, протекающее в кинетическом режиме. В кинетическом режиме на кинетику испарения сидячей капли влияет только внутренняя кинетика процесса испарения, которая характеризуется комплексом $a\bar{v}/4$. При испарении сидячей капли в кинетическом режиме $c^{(s)} = c_\infty$. Следует отметить, что в реальности сидячая капля практически никогда не испаряется в окружающий газ в кинетическом режиме, поскольку условие $R \ll 4D/a\bar{v}$ выполняется крайне редко при наличии окружающего газа. Однако сидячая капля испаряется в кинетическом режиме тогда, когда она испаряется в вакуум, или когда происходит ее интенсивная обдувка. Эти случаи описываются с

помощью выражений (2.117) и (2.128), в которых следует принять, что $c_\infty = 0$.

Профили концентрации пара в окружающем газе при испарении сидячей капли, рассчитанные по формулам (2.109), (2.114) и (2.117), показаны на рис. 2.11. Эти профили не зависят от стадии испарения сидячей капли. Однако кинетика испарения сидячей капли зависит от стадии ее испарения. Далее отдельно рассмотрим стадию с постоянным радиусом контакта a и стадию с постоянным углом смачивания.

Стадия с постоянным радиусом контакта. Рассмотрим стадию с постоянным радиусом контакта, на которой сидячая капля испаряется так, что $a = \text{const}$, но уменьшается угол θ . Из геометрии рассматриваемой сидячей капли (рис. 2.14) следуют следующие соотношения:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{a}{R}\right), \quad (2.129)$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - a^2}, \quad (2.130)$$

$$S = 2\pi R h = 2\pi R \left(R - \sqrt{R^2 - a^2}\right), \quad (2.131)$$

$$V = \frac{\pi}{3} h^2 (3R - h) = \frac{\pi}{3} \left(2R^3 - (2R^2 + a^2)\sqrt{R^2 - a^2}\right), \quad (2.132)$$

где h – высота капли. В выражениях (2.129)–(2.132) величины θ , h , S и V выражаются через переменную величину R и величину a , которая в рассматриваемом случае является постоянной.

После подстановки выражений (2.131) и (2.132) в кинетическое уравнение (2.126) получим дифференциальное уравнение вида

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{2DM(c_{\text{eq}} - c_\infty) \left(R^2 - a^2 - R\sqrt{R^2 - a^2}\right)}{\rho \left(\frac{4D}{a\bar{v}} + R\right) \left(2R^2 - a^2 - 2R\sqrt{R^2 - a^2}\right)}. \quad (2.133)$$

Начальное условие (2.107) в рассматриваемом случае запишется как

$$R|_{t=0} = R_0 = \frac{a}{\sin \theta_0} = \frac{a^2 + h_0^2}{2h_0}, \quad (2.134)$$

где θ_0 – начальный угол смачивания; h_0 – начальная высота капли. Дифференциальное уравнение (2.133) с начальным условием (2.134) в общем случае описывает кинетику испарения сидячей капли на стадии с постоянным радиусом контакта. Это дифференциальное уравнение следует использовать, когда испарение сидячей капли протекает в диффузионно-кинетическом режиме при $R \sim 4D/a\bar{v}$.

Если сидячая капля испаряется в диффузионном режиме, когда $R \gg 4D/a\bar{v}$, то выражение (2.133) переходит в следующее выражение:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})(R^2 - a^2 - R\sqrt{R^2 - a^2})}{\rho(2R^3 - a^2R - 2R^2\sqrt{R^2 - a^2})}. \quad (2.135)$$

Отметим, что уравнение (2.135) можно получить также путем подстановки выражений (2.131) и (2.132) в кинетическое уравнение (2.127). Дифференциальное уравнение (2.135) с начальным условием (2.134) описывает кинетику испарения сидячей капли, протекающего в диффузионном режиме при $R \gg 4D/\alpha\bar{v}$, на стадии с постоянным радиусом контакта.

Если сидячая капля испаряется в кинетическом режиме, когда $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$, то выражение (2.133) переходит в выражение вида

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\alpha\bar{v}M(c_{\text{eq}} - c_{\infty})(R^2 - a^2 - R\sqrt{R^2 - a^2})}{2\rho(2R^2 - a^2 - 2R\sqrt{R^2 - a^2})}. \quad (2.136)$$

Уравнение (2.136) можно получить также путем подстановки выражений (2.131) и (2.132) в кинетическое уравнение (2.128). Дифференциальное уравнение (2.136) с начальным условием (2.134) описывает кинетику испарения сидячей капли, протекающего в кинетическом режиме при $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$, на стадии с постоянным радиусом контакта. Кроме того, дифференциальное уравнение (2.136) с начальным условием (2.134) описывает кинетику испарения сидячей капли на стадии с постоянным радиусом контакта при ее испарении в вакуум или при ее интенсивной обдувке. В этих случаях в уравнении (2.136) следует полагать $c_{\infty} = 0$.

Численное решение дифференциального уравнения (2.133), (2.135) или (2.136) с начальным условием (2.134) позволяет получить зависимость радиуса R от времени в случае испарения сидячей капли на стадии с постоянным радиусом контакта. Получив эту зависимость, можно рассчитать зависимости угла θ и высоты h от времени с помощью выражений (2.129) и (2.130) соответственно.

Стадия с постоянным углом смачивания. Рассмотрим стадию с постоянным углом смачивания, на которой сидячая капля испаряется так, что $\theta = \text{const}$, но уменьшается радиус a . Из геометрических соображений следует, что

$$a = R \sin \theta, \quad (2.137)$$

$$S = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta), \quad (2.138)$$

$$V = \frac{\pi}{3} R^3 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2. \quad (2.139)$$

В выражениях (2.137)–(2.139) величины a , S и V выражаются через переменную величину R и величину θ , которая в рассматриваемом случае является постоянной.

Подставим выражения (2.138) и (2.139) в кинетическое уравнение (2.126) и получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})}{\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)\left(\frac{4D}{\alpha\bar{v}} + R\right)}. \quad (2.140)$$

Начальное условие (2.107) в рассматриваемом случае запишется в виде

$$R|_{t=0} = R_0 = \frac{a_0}{\sin\theta}, \quad (2.141)$$

где a_0 – начальный радиус контакта. Дифференциальное уравнение (2.140) с начальным условием (2.141) в общем случае описывает кинетику испарения сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания. Дифференциальное уравнение (2.140) с начальным условием (2.141) имеет следующее решение:

$$R = -\frac{4D}{\alpha\bar{v}} + \sqrt{\left(\frac{a_0}{\sin\theta} + \frac{4D}{\alpha\bar{v}}\right)^2 - \frac{4DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})t}{\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)}}. \quad (2.142)$$

Выражение (2.142) следует использовать, когда испарение сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания протекает в диффузионно-кинетическом режиме при $R \sim 4D/\alpha\bar{v}$.

Если сидячая капля испаряется в диффузионном режиме, когда $R \gg 4D/\alpha\bar{v}$, то выражение (2.140) переходит в выражение вида

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})}{\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)R}. \quad (2.143)$$

Отметим, что уравнение (2.143) можно получить также путем подстановки выражений (2.138) и (2.139) в кинетическое уравнение (2.127). Дифференциальное уравнение (2.143) с начальным условием (2.141) имеет решение

$$R = \sqrt{\left(\frac{a_0}{\sin\theta}\right)^2 - \frac{4DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})t}{\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)}}. \quad (2.144)$$

Выражение (2.144) следует использовать, когда испарение сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания протекает в диффузионном режиме при $R \gg 4D/\alpha\bar{v}$. С учетом выражения (2.139) выражение (2.144) можно записать следующим образом:

$$V^{2/3} = V_0^{2/3} - kt, \quad (2.145)$$

где

$$V_0 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{a_0}{\sin\theta}\right)^3 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (2.146)$$

$$k = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \left(\frac{1 - \cos\theta}{2 + \cos\theta}\right)^{1/3} \frac{4DM(c_{\text{eq}} - c_{\infty})}{\rho}. \quad (2.147)$$

Здесь V_0 – начальный объем капли. Из выражения (2.145) следует, что при испарении сидячей капли в диффузионном режиме на стадии с постоянным углом смачивания значение величины $V^{2/3}$ уменьшается со временем по линейному закону. Данное теоретическое предсказание полностью подтверждается экспериментально [335].

Если сидячая капля испаряется в кинетическом режиме, когда $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$, то выражение (2.140) переходит в выражение

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\alpha\bar{v}M(c_{\text{eq}} - c_{\infty})}{2\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)}. \quad (2.148)$$

Уравнение (2.148) можно получить также путем подстановки выражений (2.138) и (2.139) в кинетическое уравнение (2.128). Дифференциальное уравнение (2.148) с начальным условием (2.141) имеет решение вида

$$R = \frac{a_0}{\sin\theta} - \frac{\alpha\bar{v}M(c_{\text{eq}} - c_{\infty})t}{2\rho(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)}. \quad (2.149)$$

Выражение (2.149) следует использовать, когда испарение сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания протекает в кинетическом режиме при $R \ll 4D/\alpha\bar{v}$. С учетом выражения (2.139) выражение (2.149) можно записать как

$$V^{1/3} = V_0^{1/3} - \lambda t, \quad (2.150)$$

где

$$\lambda = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\alpha\bar{v}M(c_{\text{eq}} - c_{\infty})}{2\rho(2 + \cos\theta)^{2/3}(1 - \cos\theta)^{1/3}}. \quad (2.151)$$

Из выражения (2.150) следует, что при испарении сидячей капли в кинетическом режиме на стадии с постоянным углом смачивания значение величины $V^{1/3}$ уменьшается со временем по линейному закону. На стадии с постоянным углом смачивания выражения (2.149) и (2.150) следует использовать также тогда, когда сидячая капля испаряется в вакуум, или когда она интенсивно обдувается при испарении. В этих случаях в выражениях (2.149) и (2.151) следует полагать $c_{\infty} = 0$.

Выражение (2.142), (2.144) или (2.149) позволяет рассчитать зависимость радиуса R от времени в случае испарения сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания. Рассчитав эту зависимость, можно с помощью выражения (2.137) рассчитать зависимость радиуса a от времени.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. Анализ показывает, что в процессе испарения сидячих капель в окружающий газ значение комплекса $4D/\alpha\bar{v}$ редко превышает 1 мкм. В частности, в случае испарения капель этанола в воздух при стандартных

лабораторных условиях $4D/a\bar{v} \approx 0.1$ мкм, а в случае испарения каплей воды в воздух при стандартных лабораторных условиях $4D/a\bar{v} \approx 0.2$ мкм. Это свидетельствует о том, что процесс испарения сидячих каплей в окружающий газ, как правило, протекает в диффузионном режиме при выполнении условия $R \gg 4D/a\bar{v}$. Сравнение экспериментальных данных по кинетике испарения сидячей капли в окружающий газ, протекающего в диффузионном режиме, с расчетными данными является одним из способов определения значения коэффициента диффузии D [336, 337].

В работах [338, 339] приведены экспериментальные данные по кинетике испарения сидячих каплей этанола в воздух при атмосферном давлении. На рис. 2.15 показаны экспериментальные данные из работы [338], когда капли этанола испарялись на стадии с постоянным радиусом контакта. На рис. 2.16(а) показаны экспериментальные данные из работы [339], когда капля этанола испарялась на стадии с постоянным углом смачивания. Соответствующие экспериментальные значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания показаны на рис. 2.16(б). Геометрические размеры каплей этанола из работ [338, 339] свидетельствуют о том, что эти капли испарялись в диффузионном режиме. Это означает, что кинетика испарения этих каплей описывается с помощью дифференциального уравнения (2.135) с начальным условием (2.134) на стадии с постоянным радиусом контакта и с помощью выражения (2.144) на стадии с постоянным углом смачивания.

На рис. 2.15 также показаны расчетные данные, которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными. Эти расчетные данные были получены по формуле (2.129), в которой зависимость радиуса R от времени определялась путем численного решения дифференциального уравнения (2.135) с начальным условием (2.134). Наилучшего согласия расчетных данных с экспериментальными данными добивались путем варьирования

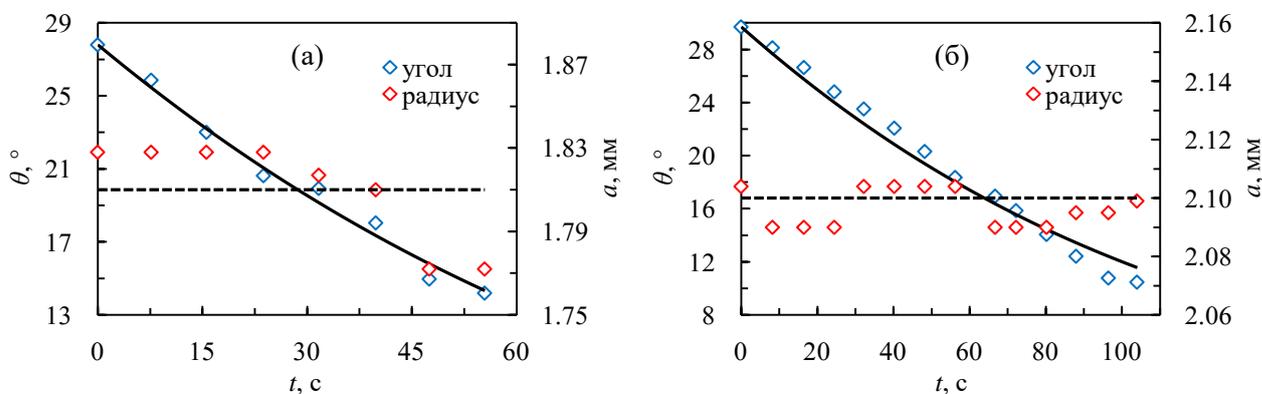


Рис. 2.15. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли этанола в процессе ее испарения в воздух на стадии с постоянным радиусом контакта при $T = 296.15$ К, когда $a = 1.81$ мм (а) и $a = 2.10$ мм (б). Символы – экспериментальные данные из работы [338]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a ; сплошные линии – расчетные данные.

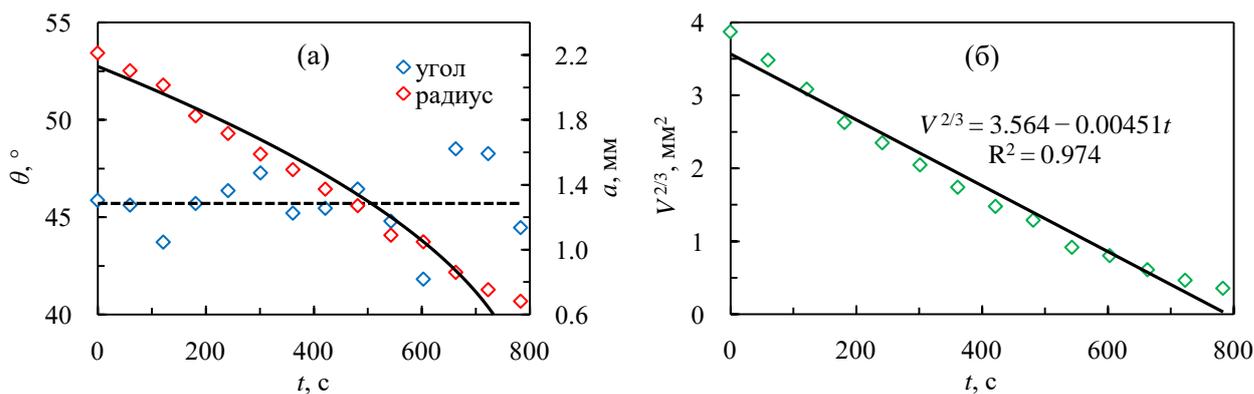


Рис. 2.16. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ (б) в процессе испарения сидячей капли этанола в воздух на стадии с постоянным углом смачивания при $T = 298.15$ К. Символы – экспериментальные данные из работы [339]; пунктирная линия – среднее экспериментальное значение угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

параметром D в уравнении (2.135). При расчетах такого рода за значение радиуса a принимали среднее экспериментальное значение этого радиуса, а за значение начального угла θ_0 принимали экспериментальное значение этого угла. В таблице 2.6 приведены значения величин a и θ_0 , при которых производился расчет, а также значения коэффициента диффузии D_{exp} , при которых расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 2.16 показаны расчетные данные, которые были получены следующим образом. Изначально экспериментальные данные, представленные на рис. 2.16(б), аппроксимировались линейной зависимостью по методу наименьших квадратов – эта линейная зависимость и ее аналитический вид показаны на рис. 2.16(б). Из аналитического вида полученной таким образом выражений (2.146) и (2.147) рассчитывались значения начального радиуса a_0 и коэффициента диффузии D соответственно. При расчетах такого рода за значение угла θ принимали среднее экспериментальное значение этого угла. Далее, используя найденные значения θ , a_0 и D , получали расчетные данные по формуле (2.137), в которой зависимость радиуса R от времени определялась с помощью выражения (2.144). Эти расчетные данные

Таблица 2.6. Экспериментальные и расчетные параметры при испарении сидячих капель этанола в воздух.

Ссылка	T , К	a , мм	θ_0 , °	k , мм ² /с	θ , °	a_0 , мм	D_{exp} , мм ² /с	D_{calc} , мм ² /с
[338]	296.15	1.81	27.8				61.0	11.7
	296.15	2.10	29.7				62.1	11.7
[339]	298.15			$4.51 \cdot 10^{-3}$	45.7	2.13	12.0	11.8

показаны на рис. 2.16(а). В таблице 2.6 приведены значения коэффициента k и величин θ и a_0 . Также в этой таблице приведено значение коэффициента диффузии D_{exp} , рассчитанное с помощью выражения (2.147).

При получении расчетных данных, представленных на рис. 2.15 и 2.16, равновесная молярная концентрация c_{eq} рассчитывалась следующим образом:

$$c_{\text{eq}} = \frac{p_{1-v}}{k_B N_A T}. \quad (2.152)$$

Также при получении этих расчетных данных принимали, что $c_{\infty} = 0$. Равновесное давление p_{1-v} для этанола рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [332], а плотность ρ для этанола рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [334].

В работах [340–345] приведены экспериментальные данные по кинетике испарения сидячих капель воды в воздух при атмосферном давлении. На рис. 2.17–2.21 показаны экспериментальные данные из работ [340–344], когда капли воды последовательно испарялись на стадии с постоянным радиусом контакта и на стадии с постоянным углом смачивания. Также на этих рисунках показаны экспериментальные значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания. На рис. 2.22 показаны экспериментальные данные из работы [345], когда капли воды испарялись на стадии с постоянным радиусом контакта. Капли воды из работ [340–345] испарялись в диффузионном режиме, исходя из их геометрических размеров. Это означает, что кинетику испарения этих капель следует описывать с помощью дифференциального уравнения (2.135) с начальным условием (2.134) на стадии с постоянным

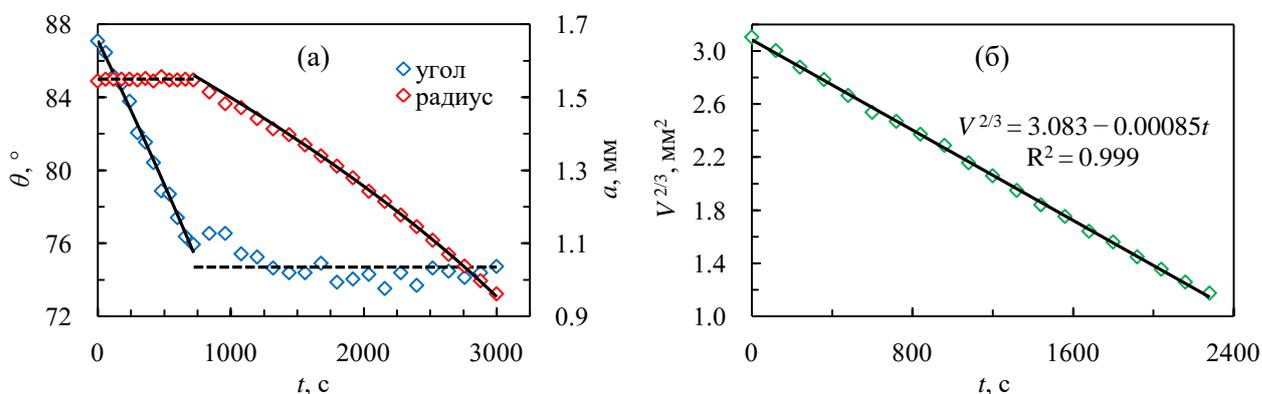


Рис. 2.17. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания (б) в процессе испарения сидячей капли воды в воздух при $T = 298.65$ К и $\varphi = 0.53$. Символы – экспериментальные данные из работы [340]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a и угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

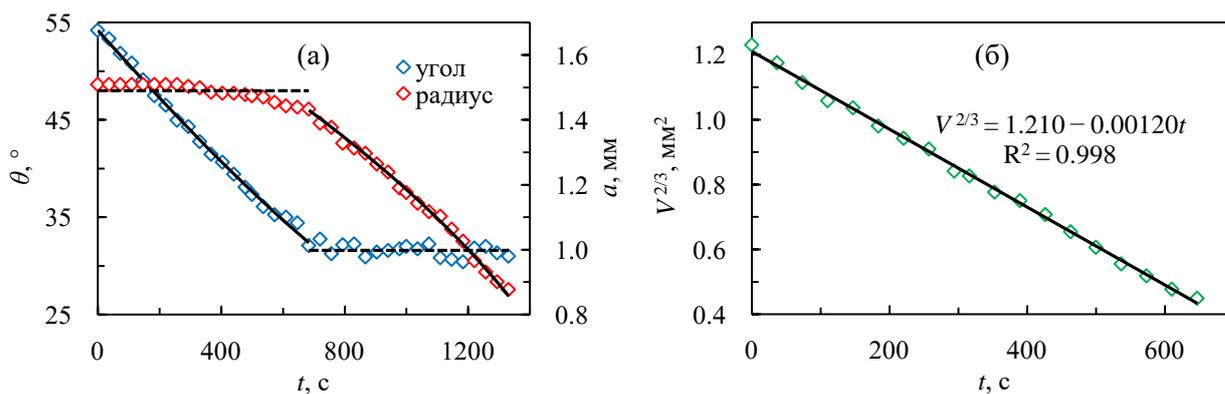


Рис. 2.18. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания (б) в процессе испарения сидячей капли воды в воздух при $T = 298.15$ К и $\varphi = 0.55$. Символы – экспериментальные данные из работы [341]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a и угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

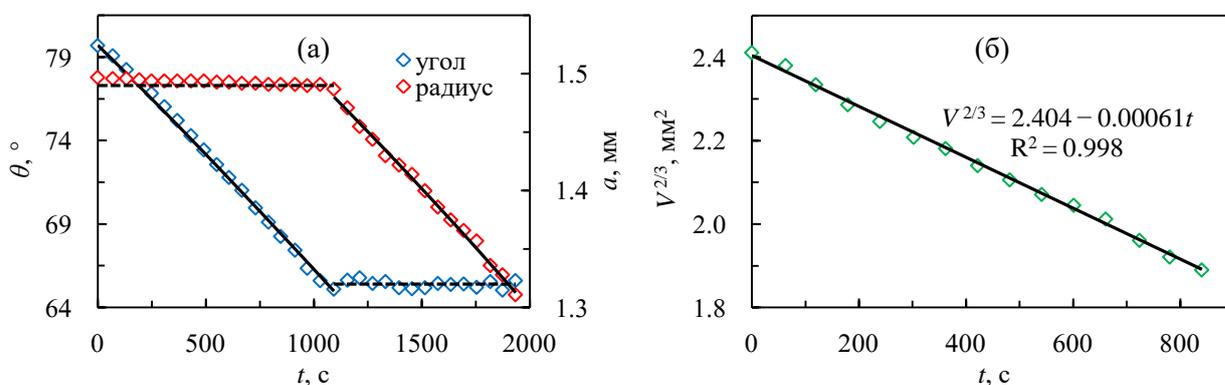


Рис. 2.19. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания (б) в процессе испарения сидячей капли воды в воздух при $T = 298.15$ К и $\varphi = 0.625$. Символы – экспериментальные данные из работы [342]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a и угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

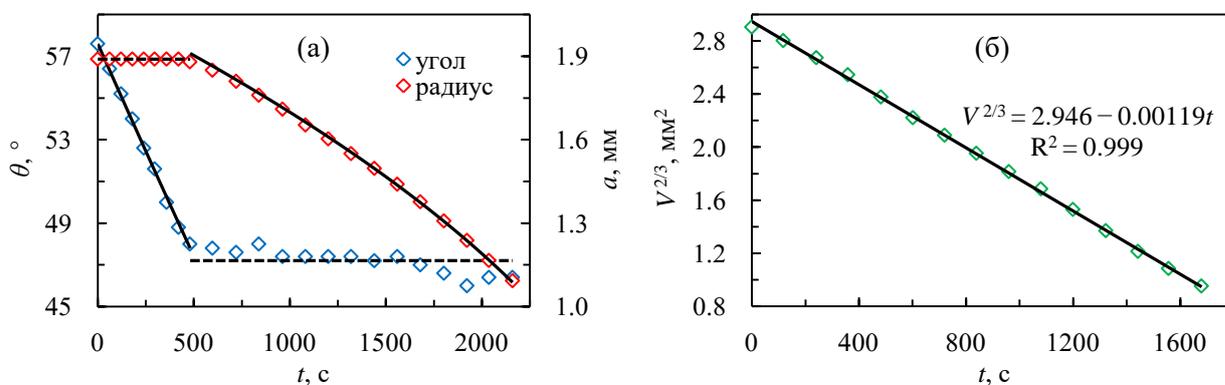


Рис. 2.20. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания (б) в процессе испарения сидячей капли воды в воздух при $T = 295.15$ К и $\varphi = 0.42$. Символы – экспериментальные данные из работы [343]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a и угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

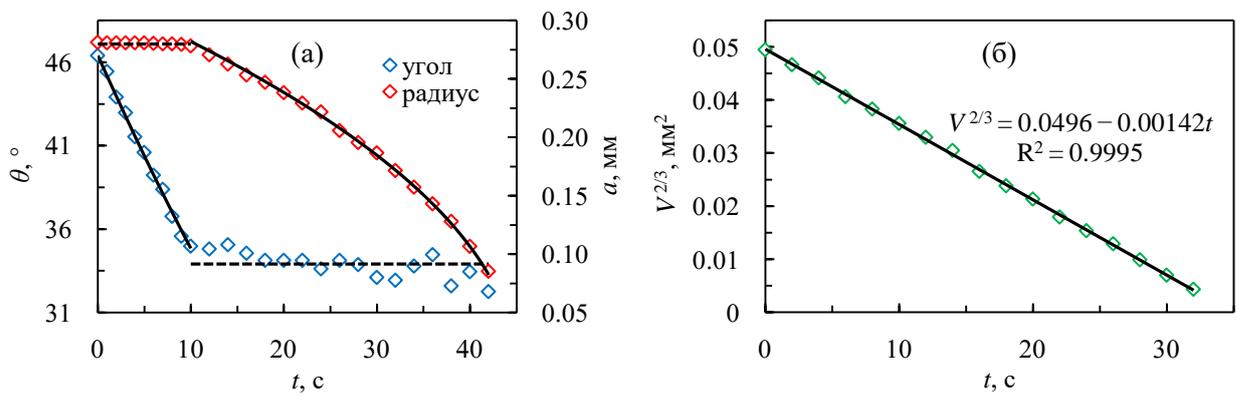


Рис. 2.21. Изменение со временем геометрических характеристик сидячей капли (а) и значения величины $V^{2/3}$ на стадии с постоянным углом смачивания (б) в процессе испарения сидячей капли воды в воздух при $T = 299.65$ К и $\varphi = 0.485$. Символы – экспериментальные данные из работы [344]; пунктирные линии – средние экспериментальные значения радиуса a и угла θ ; сплошные линии – расчетные данные.

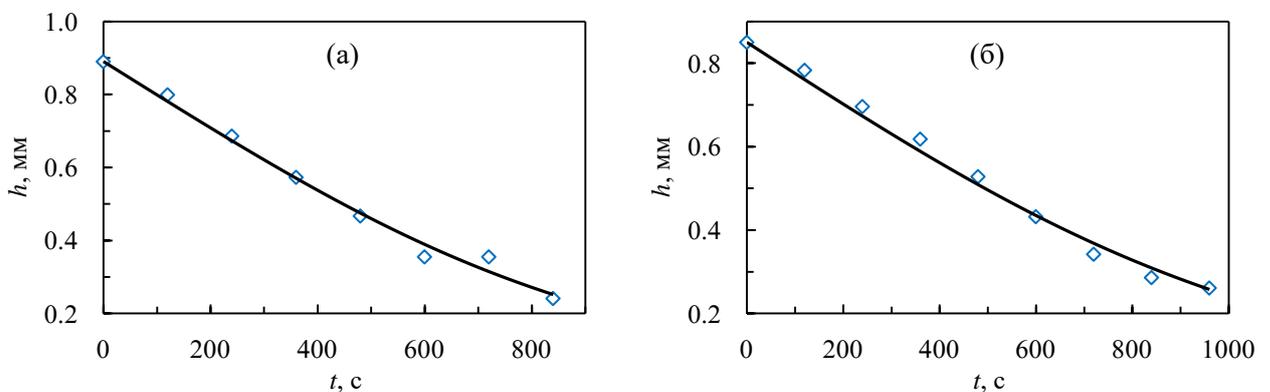


Рис. 2.22. Изменение со временем значения высоты h в процессе испарения сидячей капли воды в воздух на стадии с постоянным радиусом контакта при $T = 298.15$ К и $a = 0.9$ мм, когда $\varphi = 0.30$ (а) и $\varphi = 0.50$ (б). Символы – экспериментальные данные из работы [345]; сплошные линии – расчетные данные.

радиусом контакта и с помощью выражения (2.144) на стадии с постоянным углом смачивания, так же как и в случае испарения капель этанола из работ [338, 339].

На рис. 2.17–2.22 также показаны расчетные данные, которые были получены таким же образом, как и расчетные данные на рис. 2.15 и 2.16. Только единственное отличие состоит в том, что при получении расчетных данных, показанных на рис. 2.22, использовали формулу (2.130), а не формулу (2.129). При получении расчетных данных, представленных на рис. 2.17–2.22, равновесная молярная концентрация c_{eq} рассчитывалась по формуле (2.152), а молярная концентрация c_{∞} рассчитывалась следующим образом:

$$c_{\infty} = \frac{P_{\infty}}{k_B N_A T} = \frac{\varphi P_{l-v}}{k_B N_A T}. \quad (2.153)$$

Равновесное давление p_{l-v} для воды рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [320], а значения плотности ρ для воды брались из справочника [333]. Экспериментальные и расчетные параметры в случае испарения сидячих капель воды в воздух приведены в таблице 2.7.

Поскольку парные взаимодействия молекул этанола и воздуха описываются с помощью потенциала Леннарда-Джонса, то значения коэффициента молекулярной диффузии этанола в воздухе можно рассчитать по формуле (2.91). Значения коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанные по формуле (2.91), приведены в таблице 2.6. Эти значения были получены при параметрах потенциала Леннарда-Джонса, взятых из монографии [317] и приведенных в таблице 2.4. Значения коэффициента молекулярной диффузии воды в воздухе в диапазоне температур от 282 до 450 К можно рассчитать с помощью эмпирического уравнения, совпадающего с эмпирическим уравнением (2.94) [321]. Значения коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , рассчитанные по формуле (2.94), приведены в таблице 2.7.

Из рис. 2.15–2.22 видно, что расчетные данные, которые были получены в рамках представленной модели, прекрасно согласуются с экспериментальными данными: расчетные кривые точно описывают экспериментальные данные как в случае испарения сидячих капель на стадии с постоянным радиусом контакта, так и в случае испарения сидячих капель на стадии с постоянным углом смачивания. Данный факт подтверждает, что представленная модель является верной. Поэтому эту модель следует использовать для описания экспериментальных

Таблица 2.7. Экспериментальные и расчетные параметры при испарении сидячих капель воды в воздух.

Ссылка	T , К	φ	a , мм	θ_0 , °	k , мм ² /с	θ , °	a_0 , мм	D_{exp} , мм ² /с	D_{calc} , мм ² /с
[340]	298.65	0.53	1.55	87.1	$0.85 \cdot 10^{-3}$	74.7	1.56	26.7	25.1
	298.65	0.53						26.8	25.1
[341]	298.15	0.55	1.49	54.2	$1.20 \cdot 10^{-3}$	31.6	1.43	51.2	25.1
	298.15	0.55						75.0	25.1
[342]	298.15	0.625	1.49	79.7	$0.61 \cdot 10^{-3}$	65.4	1.48	24.4	25.1
	298.15	0.625						27.4	25.1
[343]	295.15	0.42	1.89	57.6	$1.19 \cdot 10^{-3}$	47.2	1.91	44.2	24.5
	295.15	0.42						51.9	24.5
[344]	299.65	0.485	0.280	46.4	$1.42 \cdot 10^{-3}$	33.9	0.282	53.6	25.3
	299.65	0.485						67.9	25.3
[345]	298.15	0.30	0.9	0.89*				25.5	25.1
	298.15	0.50		0.85*				29.2	25.1

* Приведено значение начальной высоты h_0 в мм, а не начального угла θ_0 .

данных по кинетике испарения сидячих капель, а также для моделирования кинетики испарения сидячих капель.

Из таблиц 2.6 и 2.7 видно, что экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [338, 341, 343, 344] в несколько раз выше, чем расчетные значения коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} , а экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [339, 340, 342, 345] хорошо согласуются с расчетными значениями коэффициента молекулярной диффузии D_{calc} . Поэтому экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [338, 341, 343, 344] следует воспринимать как значения некоторого эффективного коэффициента диффузии пара в газовой фазе, а экспериментальные значения коэффициента диффузии D_{exp} из работ [339, 340, 342, 345] следует считать значениями коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что эксперименты в работах [338, 341, 343, 344] были выполнены не вполне корректно, и вблизи сидячих капель присутствовало макроскопическое движение воздуха. Напротив, эксперименты в работах [339, 340, 342, 345] были выполнены полностью корректно, и макроскопическое движение воздуха вблизи сидячих капель отсутствовало. Таким образом, в работах [338, 341, 343, 344] исследуемая система, состоящая из сидячей капли и окружающего газа, не была полностью изолирована, тогда как в работах [339, 340, 342, 345] эта система была изолирована. Такой изолированности в работах [339, 340, 342, 345] добивались путем помещения сидячей капли в герметичную камеру. Наличие такой камеры обеспечивало отсутствие макроскопических потоков воздуха вблизи сидячей капли.

Таким образом, анализ значений D_{exp} и D_{calc} из таблиц 2.6 и 2.7 позволяет сделать важное замечание, которое касается методологии проведения экспериментов, направленных на изучение кинетики испарения сидячих капель в окружающий газ. Это замечание состоит в том, что при проведении подобного рода экспериментов является принципиально важным изолировать сидячую каплю с окружающим ее газом от остальной атмосферы так, чтобы вблизи капли отсутствовали макроскопические газовые потоки. Только таким образом можно получить объективную информацию о кинетике испарения сидячей капли в окружающий газ, а также определить значение коэффициента молекулярной диффузии пара в газовой фазе. Этого можно добиться, помещая сидячую каплю в герметичную камеру, как это было сделано, например, в работах [339, 340, 342, 345].

В настоящей работе расчетные данные, полученные в рамках представленной модели, сравнивались с известными экспериментальными данными по кинетике испарения сидячих капель этанола и воды в воздух. Поскольку эти капли испарялись в диффузионном режиме, то такое сравнение позволило определить значения коэффициента диффузии D . Однако важно

отметить, что в рамках представленной модели можно определять также значения коэффициента конденсации α , сравнивая расчетные и экспериментальные данные. Определить значение коэффициента конденсации α можно, если сидячая капля испаряется в кинетическом режиме, когда она подвергается интенсивному обдуву или испаряется в вакуум.

2.5. Выводы ко второй главе

1. Проведено рассмотрение процессов испарения и конденсации в рамках подхода, основанного на использовании теории химической кинетики. На феноменологическом уровне эти процессы были рассмотрены в рамках формальной кинетики, а на молекулярном уровне эти процессы были рассмотрены в рамках теории активных столкновений. В результате были получены кинетические уравнения, описывающие процессы испарения и конденсации, а также выражение для коэффициента конденсации. Выполнено сопоставление расчетных данных с известными экспериментальными данными по кинетике испарения жидких металлов в вакуум. Такое сопоставление подтвердило состоятельность предложенного подхода.
2. Разработана кинетическая модель испарения жидкости из трубки Стефана, основанная на использовании уравнения диффузии. Особенностью этой модели является то, что в ней учитывается внутренняя кинетика процесса испарения. Отдельно был рассмотрен случай испарения жидкости из трубки Стефана без учета стефановского потока, а также случай испарения жидкости из трубки Стефана с учетом стефановского потока. В рамках разработанной модели показано, что существуют три режима испарения жидкости из трубки Стефана: диффузионно-кинетический, диффузионный и кинетический. Каждый из этих случаев был рассмотрен по отдельности. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике испарения н-пентана, н-гексана и воды из трубки Стефана в азот. Данное сравнение показало, что разработанная модель является верной.
3. Разработана кинетическая модель испарения сферической капли, которая базируется на использовании уравнения диффузии. В разработанной модели отсутствует предположение о наличии особого кинетического слоя вблизи сферической капли, но при этом в ней учитывается внутренняя кинетика процесса испарения. В рамках разработанной модели получена формула для скорости испарения сферической капли, которая является альтернативой формуле Фукса. Полученная формула не уступает формуле Фукса по предсказательной силе, но при этом является более простой по виду, поскольку в ее знаменателе отсутствует слагаемое, содержащее толщину кинетического слоя. В рамках

разработанной модели показано, что сферическая капля может испаряться в диффузионно-кинетическом, диффузионном или кинетическом режиме. Каждый из этих трех случаев был рассмотрен по отдельности. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике испарения сферических капель воды и этанола в воздух. Данное сравнение показало, что разработанная модель верна.

4. Разработана кинетическая модель испарения сидячей капли. Данная модель основывается на строгой теории диффузионного массопереноса, и в ней учитывается внутренняя кинетика процесса испарения. В силу своей строгости в разработанной модели отсутствует коррекционный параметр $f(\theta)$, который используется в других моделях. Проведен анализ разработанной модели, который показал, что сидячая капля может испаряться в диффузионно-кинетическом, диффузионном или кинетическом режиме. Каждый из этих случаев был отдельно рассмотрен. Также был отдельно рассмотрен случай испарения сидячей капли на стадии с постоянным радиусом контакта и случай испарения сидячей капли на стадии с постоянным углом смачивания. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике испарения сидячих капель этанола и воды в воздух. Это сравнение показало, что разработанная модель превосходно описывает экспериментальные данные. Кроме того, это сравнение показало, что для получения корректных результатов следует изолировать сидячую каплю с окружающим ее газом от остальной атмосферы, когда проводится эксперимент по изучению кинетики испарения этой капли.

ГЛАВА 3. АБСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ

3.1. Моделирование процессов абсорбции и десорбции в рамках теории химической кинетики

Абсорбция/десорбция как химическая реакция. Рассмотрим процессы абсорбции и десорбции на примере системы газ–жидкость. В этой системе согласно классической термодинамике движущей силой процессов абсорбции и десорбции газа является разность химических потенциалов

$$\Delta\mu = \mu - \mu_s, \quad (3.1)$$

где μ – химический потенциал газа в газовой фазе; μ_s – химический потенциал растворенного газа. При $\Delta\mu > 0$ будет происходить абсорбция газа жидкостью, а при $\Delta\mu < 0$ будет происходить десорбция газа из жидкости. При $\Delta\mu = 0$ растворенный газ будет находиться в равновесии с газом в газовой фазе.

К выражению для движущей силы (3.1) можно прийти другим путем. Для этого будем считать, что на поверхности раздела газ–жидкость идет следующая гетерогенная химическая реакция:



где G обозначает молекулу газа в газовой фазе, а G^* обозначает молекулу газа в жидкости. Реакцию (3.2) можно рассматривать в рамках химической термодинамики. Движущей силой химической реакции согласно химической термодинамике является химическое сродство A . Для реакции (3.2) данная величина определяется как

$$A = \mu - \mu_s. \quad (3.3)$$

При $A > 0$ прямая реакция в уравнении (3.2) будет преобладать над обратной реакцией, и будет происходить абсорбция газа жидкостью. При $A < 0$ обратная реакция в уравнении (3.2) будет преобладать над прямой реакцией, и будет происходить десорбция газа из жидкости. При $A = 0$ прямая реакция в уравнении (3.2) будет компенсироваться обратной реакцией, и растворенный газ будет находиться в равновесии с газом в газовой фазе.

Таким образом, выражение для движущей силы процессов абсорбции и десорбции газа, полученное в рамках классической термодинамики, совпадает с выражением для движущей силы реакции (3.2), полученным в рамках химической термодинамики. Данный факт указывает на то, что процесс абсорбции/десорбции газа можно рассматривать как обратимую химическую реакцию (3.2), которая идет на поверхности раздела газ–жидкость. Далее проведем описание этой реакции только в рамках формальной химической кинетики, поскольку описать ее на

молекулярном уровне затруднительно.

Формальная кинетика. Рассмотрим в общем случае систему газ–жидкость, в которой температура всюду одинакова, и в которой протекает процесс абсорбции/десорбции газа (рис. 3.1). Будем считать, что в ходе данного процесса температура в системе газ–жидкость не меняется. отождествим процесс абсорбции/десорбции газа с обратимой химической реакцией (3.2), протекающей на поверхности раздела газ–жидкость. Тогда согласно формальной химической кинетике выражение для скорости прямой реакции (скорости реакции абсорбции) запишется как

$$r_a = k_a c, \quad (3.4)$$

а выражение для скорости обратной реакции (скорости реакции десорбции) запишется как

$$r_d = k_d c_s^{(i)}. \quad (3.5)$$

Здесь k_a и k_d – константы скоростей реакций абсорбции и десорбции соответственно; c – молярная концентрация газа в газовой фазе; $c_s^{(i)}$ – молярная концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость. В выражении (3.4) принимается, что концентрация газа является всюду одинаковой в газовой фазе. Если это не так, то под величиной c в этом выражении следует понимать молярную концентрацию газа в газовой фазе у поверхности раздела газ–жидкость.

Величины k_a и k_d зависят только от температуры. Температурная зависимость этих величин подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k_a = k_{a0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.6)$$

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right), \quad (3.7)$$

где k_{a0} и k_{d0} – предэкспоненциальные множители; E_a и E_d – энергии активации реакций абсорбции и десорбции соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. С точки зрения теории химической кинетики энергии активации E_a и E_d имеют



Рис. 3.1. Абсорбция/десорбция газа в системе газ–жидкость.

ясный физический смысл. Так, E_a – это величина энергетического барьера, который должна преодолеть молекула газа, чтобы проникнуть через поверхность раздела газ–жидкость из газовой фазы в жидкость, а E_d – это величина энергетического барьера, который должна преодолеть молекула газа, чтобы проникнуть через поверхность раздела газ–жидкость из жидкости в газовую фазу. Следует отметить, что каждая конкретная система газ–жидкость характеризуется своим набором параметров k_{a0} , k_{d0} , E_a и E_d .

Результирующая скорость реакции (3.2) определяется как

$$r = \frac{dn_s}{Sdt} = -\frac{dn}{Sdt} = r_a - r_d = k_a c - k_d c_s^{(i)}, \quad (3.8)$$

где n_s – количество молей растворенного газа; n – количество молей газа в газовой фазе; S – площадь поверхности раздела газ–жидкость; t – время. При $r=0$ растворенный газ будет находиться в равновесии с газом в газовой фазе. Отсюда следует, что

$$r_a = r_d \quad \text{при равновесии.} \quad (3.9)$$

Из выражений (3.4), (3.5) и (3.9) следует соотношение вида

$$k_a c = k_d c_{\text{eq}}, \quad (3.10)$$

где c_{eq} – молярная концентрация растворенного газа, находящегося в равновесии с газом в газовой фазе. С учетом соотношения (3.10) выражение (3.8) запишется следующим образом:

$$r = k_d (c_{\text{eq}} - c_s^{(i)}). \quad (3.11)$$

Согласно химической термодинамике химическое сродство реакции (3.2) задается как

$$A = RT \ln \left(\frac{r_a}{r_d} \right). \quad (3.12)$$

С учетом выражений (3.4), (3.5) и (3.10) выражение (3.12) запишется в виде

$$A = RT \ln \left(\frac{c_{\text{eq}}}{c_s^{(i)}} \right). \quad (3.13)$$

С помощью выражения (3.13) можно рассчитать движущую силу процессов абсорбции и десорбции газа.

Кинетическое уравнение (3.11) в общем случае описывает процесс абсорбции газа жидкостью (если $c_{\text{eq}} > c_s^{(i)}$) и процесс десорбции газа из жидкости (если $c_{\text{eq}} < c_s^{(i)}$). Главная сложность при использовании этого уравнения в каждом частном случае состоит в расчете величины $c_s^{(i)}$. Далее применим кинетическое уравнение (3.11) для описания процесса растворения газа в перемешиваемой жидкости и для описания процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости.

3.2. Растворение газа в перемешиваемой жидкости

3.2.1. Кинетическая модель

Рассмотрим систему газ–жидкость, в которой жидкость интенсивно перемешивается, но в которой при этом поверхность раздела газ–жидкость остается гладкой (разбрызгивания жидкости не происходит). Будем считать, что в этой системе протекает процесс физической абсорбции газа – внутри жидкости молекулы растворенного газа не вступают ни в какие химические реакции. Также будем считать, что в этой системе температура везде одинакова, и она не меняется в ходе процесса физической абсорбции газа.

Вследствие интенсивного перемешивания молекулы растворенного газа будут равномерно и очень быстро распределяться по всему объему жидкости. Поэтому можно считать, что в каждый момент времени концентрация растворенного газа будет везде одинакова внутри жидкости, и концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость будет совпадать с концентрацией растворенного газа в объеме жидкости. Отсюда следует, что кинетическое уравнение (3.11) в случае интенсивного перемешивания жидкости запишется следующим образом:

$$r = \frac{dn_s}{Sdt} = k_d (c_{eq} - c_s), \quad (3.14)$$

где c_s – молярная концентрация растворенного газа в объеме жидкости. Кинетическое уравнение (3.14) в общем случае описывает процесс физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью. Уравнение (3.14) совпадает по внешнему виду с эмпирическим уравнением (1.40). Таким образом, в рамках химико-кинетического подхода эмпирическое уравнение (1.40) получает свое обоснование.

Получив кинетическое уравнение (3.14), можно установить, чем модель физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью, представленная в настоящей работе, отличается от других подобных моделей, существующих на сегодняшний день. Главных отличий два. Во-первых, представленная модель отличается от существующих моделей тем, что в ней отсутствует предположение о распределении концентрации растворенного газа внутри жидкости при ее интенсивном перемешивании. Согласно представленной модели концентрация растворенного газа внутри жидкости однородна из-за интенсивного перемешивания: концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость такая же, как и в объеме жидкости. Во-вторых, представленная модель отличается от существующих моделей тем, что в ней такая величина, как коэффициент физической абсорбции k , имеет другой физический смысл. Согласно представленной модели коэффициент физической абсорбции k – это не

коэффициент массоотдачи газа в жидкости, а константа скорости реакции десорбции k_d , которая подчиняется уравнению Аррениуса (3.7).

Далее отдельно рассмотрим три случая физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью: случай, когда давление газа в газовой фазе поддерживается постоянным; случай, когда давление газа в газовой фазе незначительно уменьшается из-за абсорбции; и случай, когда давление газа в газовой фазе существенно уменьшается из-за абсорбции.

Давление газа постоянное. Рассмотрим случай, когда давление газа в газовой фазе p поддерживается постоянным на протяжении всего процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью. В этом случае следует проинтегрировать только одно дифференциальное уравнение (3.14). Поскольку из-за интенсивного перемешивания жидкости концентрация растворенного газа внутри нее является однородной, то можно считать, что $n_s = c_s V$, где V – объем жидкости. Уравнение (3.14) с учетом этого запишется как

$$\frac{dc_s}{dt} = k_d \frac{S}{V} (c_{eq} - c_s). \quad (3.15)$$

Начальное условие для дифференциального уравнения (3.15) запишем в общем виде:

$$c_s|_{t=0} = c_{s0}, \quad (3.16)$$

где c_{s0} – молярная концентрация растворенного газа в объеме жидкости в начальный момент времени.

Поскольку при фиксированной температуре величина c_{eq} для конкретной системы газ–жидкость зависит только от давления p , то из условия $p = \text{const}$ ($c = \text{const}$) следует, что $c_{eq} = \text{const}$. Тогда, интегрируя дифференциальное уравнение (3.15) с начальным условием (3.16), получим выражение вида

$$c_s = c_{eq} - (c_{eq} - c_{s0}) \exp\left(-k_d \frac{S}{V} t\right). \quad (3.17)$$

Выражение (3.17) описывает кинетику физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью при неизменных термобарических условиях. Равновесную концентрацию c_{eq} можно найти из соотношения (1.41): $c_{eq} = \rho x_{eq} / M$, где ρ – массовая плотность жидкости; x_{eq} – мольная доля растворенного газа, находящегося в равновесии с газом в газовой фазе; M – молярная масса жидкости. В случае идеального газа величина x_{eq} находится из закона Генри (1.42), а в случае реального газа эта величина находится из уравнения Кричевского–Казарновского (1.43).

Давление газа уменьшается незначительно. Рассмотрим случай, когда давление газа в газовой фазе уменьшается вследствие процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью, но уменьшается незначительно. То есть рассмотрим случай, для которого

выполняется условие

$$p_0 - p_{\text{end}} \ll \frac{p_0 + p_{\text{end}}}{2}, \quad (3.18)$$

где p_0 – давление газа в газовой фазе в начальный момент времени, когда начинается процесс физической абсорбции газа жидкостью; p_{end} – давление газа в газовой фазе в конце процесса физической абсорбции газа жидкостью, когда раствор газа в жидкости становится насыщенным. Важно отметить, что условие (3.18), как правило, выполняется для газа, который малорастворим в жидкости.

Можно легко показать, что следующие соотношения справедливы, если выполняется условие (3.18):

$$c_{\text{eq}} - c_s = \frac{V_g (p - p_{\text{end}})}{ZRTV}, \quad (3.19)$$

$$c_{\text{eq}} - c_{s0} = \frac{V_g (p_0 - p_{\text{end}})}{ZRTV}. \quad (3.20)$$

Здесь V_g – объем газовой фазы; Z – фактор сжимаемости газа при температуре T и давлении $(p_0 + p_{\text{end}})/2$. Кроме того, анализ показывает, что $c_{\text{eq}} \approx \text{const}$, если выполняется условие (3.18). Поэтому при условии (3.18) можно по-прежнему использовать уравнение (3.17) – в этом случае ошибка в расчетах будет очень мала. Тогда, подставляя выражения (3.19) и (3.20) в выражение (3.17), получим выражение вида

$$\frac{p - p_{\text{end}}}{p_0 - p_{\text{end}}} = \exp\left(-k_d \frac{S}{V} t\right). \quad (3.21)$$

Введем следующие обозначения:

$$P = \frac{p - p_{\text{end}}}{p_0 - p_{\text{end}}}, \quad (3.22)$$

$$K = k_d \frac{S}{V} = k_d \frac{S\rho}{m}, \quad (3.23)$$

где m – масса жидкости. С учетом введенных обозначений выражение (3.21) запишется как

$$P = \exp(-Kt). \quad (3.24)$$

Выражение (3.21), так же как и выражение (3.24), описывает кинетику уменьшения давления газа в газовой фазе вследствие процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью при выполнении условия (3.18).

Давление газа уменьшается существенно. Рассмотрим случай, когда давление газа в газовой фазе уменьшается существенно вследствие процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью. То есть рассмотрим случай, для которого условие (3.18) не

выполняется. Этот случай характерен для газа, который хорошо растворим в жидкости.

В рассматриваемом случае необходимо решать систему, состоящую из двух обыкновенных дифференциальных уравнений. Эта система уравнений следует из уравнения (3.14), если принять во внимание то, что $dn_s = -dn$, а также то, что $n_s = c_s V$ из-за интенсивного перемешивания жидкости и $n = c V_g$. Такая система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dc_s}{dt} = k_d \frac{S}{V} (c_{\text{eq}} - c_s), \\ \frac{dc}{dt} = -k_d \frac{S}{V_g} (c_{\text{eq}} - c_s). \end{cases} \quad (3.25)$$

Начальные условия для системы уравнений (3.25) запишем в общем виде:

$$\begin{cases} c_s|_{t=0} = c_{s0}, \\ c|_{t=0} = c_0, \end{cases} \quad (3.26)$$

где c_0 – молярная концентрация газа в газовой фазе в начальный момент времени.

Для того чтобы решить систему уравнений (3.25), необходимо выразить величину c_{eq} через величину c , поскольку при фиксированной температуре для конкретной системы газ–жидкость $c_{\text{eq}} = c_{\text{eq}}(p) = c_{\text{eq}}(c)$. Сделаем это для случая, когда газ в газовой фазе можно считать идеальным. Для идеального газа справедлив закон Генри (1.42), а также справедливо уравнение состояния вида

$$p = cRT. \quad (3.27)$$

С учетом выражений (1.42) и (3.27) зависимость величины c_{eq} от величины c в случае идеального газа будет следующей:

$$c_{\text{eq}} = \frac{\rho x_{\text{eq}}}{M} = \frac{\rho p}{MH} = \frac{\rho RT}{MH} c, \quad (3.28)$$

где H – константа Генри. С учетом выражения (3.28) система уравнений (3.25) запишется как

$$\begin{cases} \frac{dc_s}{dt} = k_d \frac{S}{V} \left(\frac{\rho RT}{MH} c - c_s \right), \\ \frac{dc}{dt} = -k_d \frac{S}{V_g} \left(\frac{\rho RT}{MH} c - c_s \right). \end{cases} \quad (3.29)$$

Система линейных дифференциальных уравнений (3.29) с начальными условиями (3.26) имеет следующее решение:

$$c_s = c_{\text{send}} - (c_{\text{send}} - c_{s0}) \exp \left(-k_d \frac{S}{V} \left(1 + \frac{\rho RT V}{MH V_g} \right) t \right), \quad (3.30)$$

$$c = c_{\text{end}} + (c_0 - c_{\text{end}}) \exp\left(-k_d \frac{S}{V} \left(1 + \frac{\rho RTV}{MHV_g}\right) t\right), \quad (3.31)$$

где

$$c_{\text{send}} = \frac{c_{s0} + \frac{V_g}{V} c_0}{1 + \frac{MHV_g}{\rho RTV}}, \quad (3.32)$$

$$c_{\text{end}} = \frac{c_0 + \frac{V}{V_g} c_{s0}}{1 + \frac{\rho RTV}{MHV_g}}. \quad (3.33)$$

Здесь c_{send} – молярная концентрация растворенного газа в конце процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью, когда раствор газа в жидкости становится насыщенным; c_{end} – молярная концентрация газа в газовой фазе в конце процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью, когда раствор газа в жидкости становится насыщенным. Уравнения (3.30) и (3.31) описывают кинетику процесса физической абсорбции идеального газа перемешиваемой жидкостью в случае, когда давление идеального газа в газовой фазе существенно уменьшается вследствие этого процесса.

После подстановки выражения (3.31) в выражение (3.27) получим выражение вида

$$P = P_{\text{end}} + (P_0 - P_{\text{end}}) \exp\left(-k_d \frac{S}{V} \left(1 + \frac{\rho RTV}{MHV_g}\right) t\right), \quad (3.34)$$

где

$$P_{\text{end}} = \frac{P_0 + \frac{V}{V_g} c_{s0} RT}{1 + \frac{\rho RTV}{MHV_g}}. \quad (3.35)$$

При записи выражения (3.34) было учтено, что $P_0 = c_0 RT$. Введем следующее обозначение:

$$K' = k_d \frac{S}{V} \left(1 + \frac{\rho RTV}{MHV_g}\right) = k_d \frac{S\rho}{m} \left(1 + \frac{mRT}{MHV_g}\right). \quad (3.36)$$

С учетом обозначений (3.22) и (3.36) выражение (3.34) запишется как

$$P = \exp(-K't). \quad (3.37)$$

Выражение (3.34), так же как и выражение (3.37), описывает кинетику уменьшения давления идеального газа в газовой фазе вследствие процесса физической абсорбции идеального газа перемешиваемой жидкостью при невыполнении условия (3.18).

Важно отметить, что систему уравнений (3.25) с начальными условиями (3.26) невозможно решить аналитически в случае, когда газ в газовой фазе является реальным. Это связано с тем, что в случае реального газа зависимость величины c_{eq} от величины c будет сложной: в этом случае необходимо использовать уравнение Кричевского–Казарновского и уравнение состояния реального газа, которое содержит фактор сжимаемости газа. Таким образом, в случае реального газа систему уравнений (3.25) с начальными условиями (3.26) необходимо решать численно.

3.2.2. Экспериментальные исследования

Согласно представленной в настоящей работе кинетической модели физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью коэффициент физической абсорбции k – это константа скорости реакции десорбции k_d , индивидуальная для каждой конкретной системы газ–жидкость. Величина k_d не зависит от концентраций, но зависит от температуры, подчиняясь уравнению Аррениуса (3.7). Важно отметить, что в существующих на сегодняшний день моделях физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью зависимость коэффициента k от температуры иная. С целью проверки того, является ли представленная модель верной, был выполнен ряд экспериментов с системами метан–вода и диоксид углерода–вода.

Все эксперименты проводились в термостатируемой воздушной камере объемом 8 м³ (Teledoor, Германия) (рис. 3.2). В этой камере находились разборный цилиндрический реактор высокого давления, газовый баллон с чистым метаном (объемная доля метана в баллоне составляла не менее 99.99%) или с чистым диоксидом углерода (объемная доля диоксида

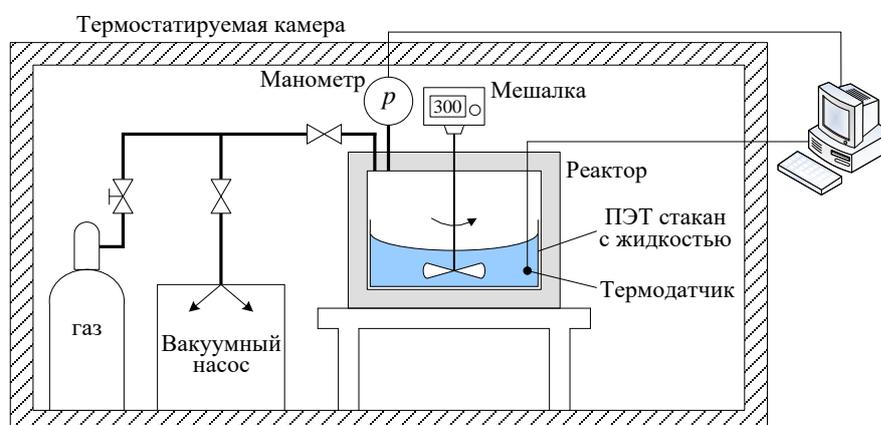


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики растворения газа в перемешиваемой жидкости.

углерода в баллоне составляла не менее 99.9%), а также вакуумный насос 2FY-1B (Value, Китай). Реактор был изготовлен из нержавеющей стали марки AISI 304 и оснащен двухлопастной мешалкой, которая была соединена при помощи магнитной муфты с верхнеприводной мешалкой EUROSTAR 20 digital (IKA, Германия). В реактор помещался цилиндрический ПЭТ стакан с дистиллированной водой. Внутренние диаметры реактора и ПЭТ стакана составляли 64.0 и 62.2 мм соответственно. Давление газа в реакторе измеряли с помощью цифрового манометра ДМ5002Г (Манотомь, Россия), а температуру в реакторе измеряли с помощью полупроводникового термодатчика, погруженного в воду. Показания манометра и термодатчика регистрировались с помощью компьютера.

На кинетику физической абсорбции газа влияет скорость перемешивания жидкости в реакторе [346]. При малых скоростях перемешивания концентрация растворенного газа будет неоднородна внутри жидкости: концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость будет выше, чем в объеме жидкости. Из-за этого скорость физической абсорбции газа будет замедляться. При высоких скоростях перемешивания концентрация растворенного газа будет однородна внутри жидкости. В этом случае скорость физической абсорбции газа будет максимальна при фиксированных термобарических условиях. Однако при интенсивном перемешивании возникает вероятность того, что жидкость будет разбрызгиваться. В этом случае поверхность раздела газ–жидкость не будет гладкой. Таким образом, возникает необходимость в проведении отдельного экспериментального исследования с целью определения оптимального режима перемешивания конкретно взятой жидкости в конкретно взятом реакторе. Такое исследование было проведено в преддверии основных экспериментов. В результате было установлено, что оптимальный режим перемешивания воды в используемом реакторе с ПЭТ стаканом наблюдается при скорости перемешивания 300 об/мин и массе воды 85 г: при этих параметрах скорость физической абсорбции газа перемешиваемой водой максимальна при фиксированных термобарических условиях, а поверхность раздела газ–вода гладкая. Было определено, что при такой скорости перемешивания и такой массе воды площадь поверхности раздела газ–вода составляла 34.0 см^2 . Методика определения площади поверхности раздела газ–вода при перемешивании воды состояла в следующем: сначала сбоку делалась фотография перемешиваемой воды в прозрачном ПЭТ стакане, который находился вне реактора (рис. 3.3), а затем после получения таким путем профиля поверхности раздела газ–вода рассчитывалась площадь этой поверхности раздела с помощью формулы для площади поверхности фигуры вращения. Следует отметить, что именно из-за того, что площадь поверхности раздела газ–вода при перемешивании воды определялась в ПЭТ стакане, этот стакан и помещали в реактор при проведении экспериментов. Объем газовой фазы в реакторе при наличии в нем ПЭТ стакана и 85 г воды составлял $147 \pm 5 \text{ см}^3$.

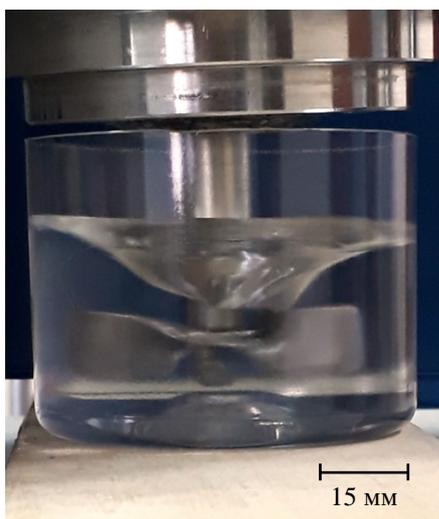


Рис. 3.3. Фотография перемешиваемой воды в ПЭТ стакане.

Эксперименты проводились по следующей методике. В термостатируемой камере создавалась необходимая температура. Затем в ПЭТ стакан наливали 85.0 г дистиллированной воды и помещали его в реактор. После этого производилась сборка и герметизация реактора. Далее, дождавшись, когда температура в реакторе стабилизируется, реактор вакуумировали и напускали в него газ до необходимого давления, которое было ниже, чем давление равновесия вода–газовый гидрат–газ. Сразу после напуска газа в реактор включали мешалку со скоростью 300 об/мин и фиксировали то, как с течением времени уменьшалось давление газа в реакторе вследствие его поглощения водой. После насыщения воды газом, о чем свидетельствовала неизменность давления газа в реакторе на протяжении долгого времени, эксперимент прекращался. Реактор разбирали и проводили аналогичным образом новый эксперимент с новым образцом дистиллированной воды, но при других термобарических условиях. Всего было выполнено 15 экспериментов с системой метан–вода и 10 экспериментов с системой диоксид углерода–вода при различных температурах и различных начальных давлениях газа в реакторе.

Следует отметить, что в экспериментах фиксировалось увеличение температуры в реакторе в ходе процесса физической абсорбции газа перемешиваемой водой. Однако это увеличение было незначительным: в зависимости от эксперимента температура увеличивалась от 0.05 до 0.23 К в случае метана и от 0.28 до 0.88 К в случае диоксида углерода. Поэтому за температуру в отдельно взятом эксперименте принимали среднюю температуру в реакторе, когда в нем протекал процесс физической абсорбции газа перемешиваемой водой. Также следует отметить, что часто в экспериментах наблюдалось резкое падение давления газа в реакторе сразу после включения мешалки. Это падение длилось в течение короткого интервала времени (обычно менее 1 минуты). За это время давление газа в реакторе изменялось

незначительно по сравнению с последующим его изменением. Такое падение давления объясняется тем, что сразу после включения мешалки режим перемешивания может оказаться нестабильным, и потребуется небольшое время, чтобы он стал стабильным: стабильный режим перемешивания характеризуется гладкой поверхностью раздела газ–жидкость, профиль которой мало меняется. Поэтому за начальное давление газа в реакторе в отдельно взятом эксперименте принимали то давление газа, которое было в реакторе в момент установления в нем стабильного режима перемешивания – незначительное уменьшение давления газа в реакторе до этого момента времени не принималось во внимание. Полученные экспериментальные данные для системы метан–вода и для системы диоксид углерода–вода приведены в приложении А на рис. А.1 и А.2 соответственно.

Анализ и обсуждение результатов. Экспериментальные значения величин T , p_0 и p_{end} для системы метан–вода приведены в таблице 3.1. Анализ этих значений показывает, что в каждом эксперименте с системой метан–вода выполняется условие (3.18). Это означает, что экспериментальные данные по кинетике уменьшения давления метана в реакторе вследствие его растворения в перемешиваемой воде должны описываться выражением (3.24), которое можно записать как

$$\ln P = -Kt. \quad (3.38)$$

Экспериментальные значения величин T , p_0 и p_{end} для системы диоксид углерода–вода приведены в таблице 3.2. Анализ этих значений показывает, что в каждом эксперименте с системой диоксид углерода–вода условие (3.18) не выполняется, но газ можно считать идеальным. Это означает, что экспериментальные данные по кинетике уменьшения давления диоксида углерода в реакторе вследствие его растворения в перемешиваемой воде должны описываться выражением (3.37), которое можно записать как

$$\ln P = -K't. \quad (3.39)$$

Экспериментальные данные в координатах $\ln P$ и t для систем метан–вода и диоксид углерода–вода показаны на рис. 3.4 и 3.5 соответственно. Также на этих рисунках показаны линейные аппроксимации экспериментальных данных, полученные по методу наименьших квадратов. Из рис. 3.4 и 3.5 видно, что все экспериментальные данные прекрасно описываются линейными зависимостями – абсолютное значение линейного коэффициента корреляции Пирсона для системы метан–вода не менее 0.993 для каждого набора данных, а для системы диоксид углерода–вода не менее 0.999 для каждого набора данных. Данный факт подтверждает, что экспериментальные данные описываются выражениями (3.38) и (3.39), а, следовательно, и выражениями (3.24) и (3.37).

Из выражений (3.38) и (3.39) видно, что параметры K и K' являются абсолютными значениями угловых коэффициентов прямых в координатах $\ln P$ и t . В таблице 3.1 приведены

Таблица 3.1. Экспериментальные и расчетные параметры при растворении метана в перемешиваемой воде.

Эксп. №	T , К	p_0 , бары	p_{end} , бары	K , 1/с	k_d , м/с
1	278.46	30.48	30.07	$14.77 \cdot 10^{-4}$	$36.93 \cdot 10^{-6}$
2	278.17	35.48	35.05	$14.68 \cdot 10^{-4}$	$36.70 \cdot 10^{-6}$
3	278.21	39.41	39.03	$14.88 \cdot 10^{-4}$	$37.20 \cdot 10^{-6}$
4	283.54	41.19	40.70	$16.86 \cdot 10^{-4}$	$42.16 \cdot 10^{-6}$
5	283.83	56.05	55.60	$16.92 \cdot 10^{-4}$	$42.32 \cdot 10^{-6}$
6	283.61	70.83	70.28	$17.02 \cdot 10^{-4}$	$42.56 \cdot 10^{-6}$
7	288.45	41.39	40.86	$18.98 \cdot 10^{-4}$	$47.49 \cdot 10^{-6}$
8	288.24	55.09	54.53	$18.96 \cdot 10^{-4}$	$47.44 \cdot 10^{-6}$
9	288.53	71.36	70.79	$19.11 \cdot 10^{-4}$	$47.82 \cdot 10^{-6}$
10	293.31	41.06	40.61	$21.20 \cdot 10^{-4}$	$53.10 \cdot 10^{-6}$
11	293.54	41.00	40.48	$21.58 \cdot 10^{-4}$	$54.05 \cdot 10^{-6}$
12	293.72	70.32	69.59	$21.56 \cdot 10^{-4}$	$54.00 \cdot 10^{-6}$
13	298.55	40.79	40.24	$23.67 \cdot 10^{-4}$	$59.36 \cdot 10^{-6}$
14	298.48	54.92	54.24	$23.81 \cdot 10^{-4}$	$59.71 \cdot 10^{-6}$
15	298.51	70.70	69.91	$23.49 \cdot 10^{-4}$	$58.90 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.2. Экспериментальные и расчетные параметры при растворении диоксида углерода в перемешиваемой воде.

Эксп. №	T , К	p_0 , бары	p_{end} , бары	K' , 1/с	k_d , м/с
1	278.63	5.49	3.03	$15.92 \cdot 10^{-4}$	$21.80 \cdot 10^{-6}$
2	278.55	8.57	4.77	$15.89 \cdot 10^{-4}$	$21.74 \cdot 10^{-6}$
3	283.61	5.63	3.25	$18.54 \cdot 10^{-4}$	$27.07 \cdot 10^{-6}$
4	283.59	8.27	4.85	$18.26 \cdot 10^{-4}$	$26.65 \cdot 10^{-6}$
5	288.71	5.76	3.47	$20.42 \cdot 10^{-4}$	$31.54 \cdot 10^{-6}$
6	288.57	8.43	5.17	$20.66 \cdot 10^{-4}$	$31.87 \cdot 10^{-6}$
7	293.35	5.06	3.27	$23.35 \cdot 10^{-4}$	$37.71 \cdot 10^{-6}$
8	293.33	8.12	5.29	$23.38 \cdot 10^{-4}$	$37.76 \cdot 10^{-6}$
9	298.67	5.15	3.43	$26.10 \cdot 10^{-4}$	$44.06 \cdot 10^{-6}$
10	298.75	7.99	5.40	$25.93 \cdot 10^{-4}$	$43.80 \cdot 10^{-6}$

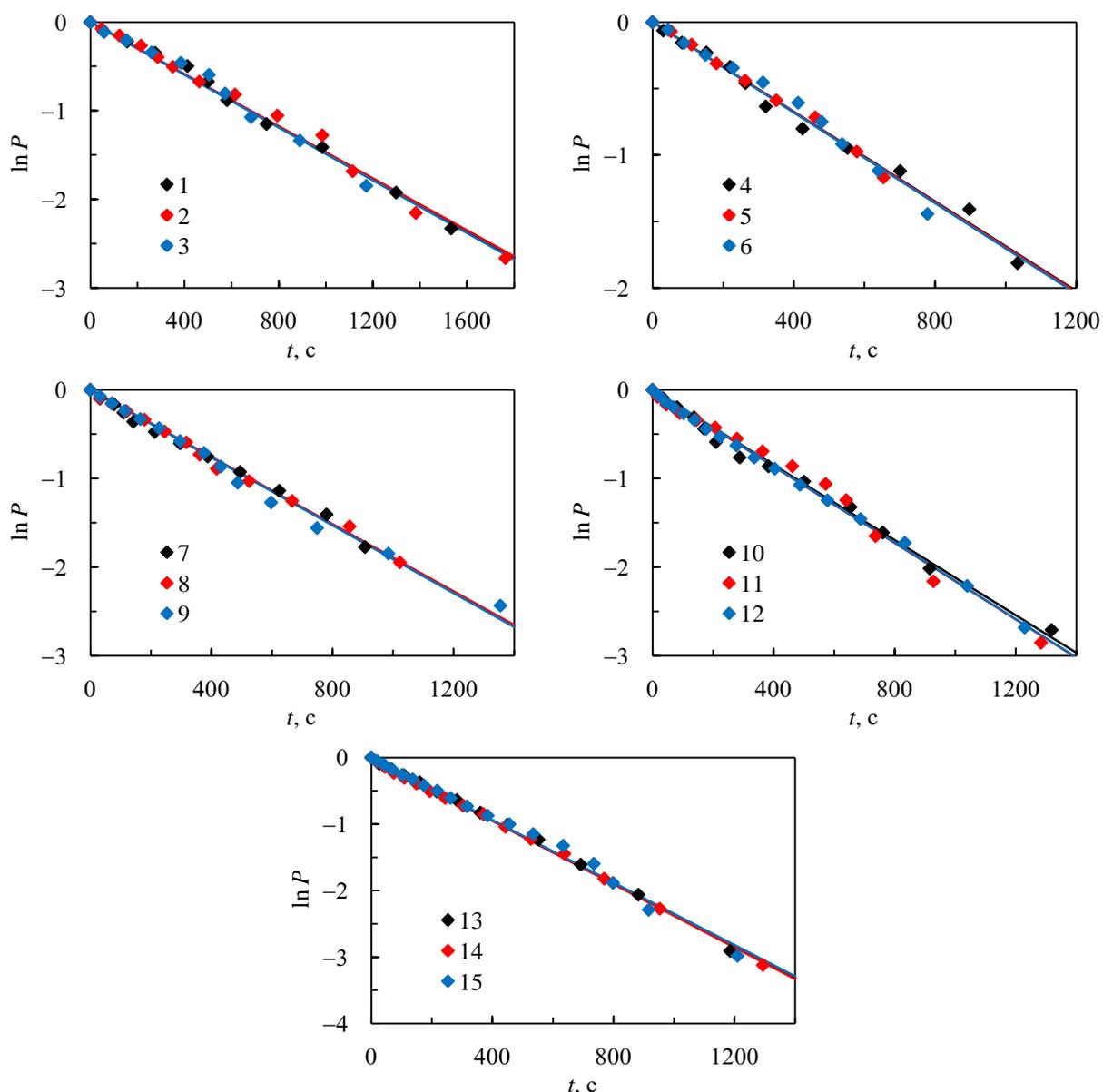


Рис. 3.4. Зависимости $\ln P$ от t при растворении метана в перемешиваемой воде. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных. Числа в рисуночных легендах соответствуют номерам экспериментов из таблицы 3.1.

значения параметра K для прямых, которые показаны на рис. 3.4, а в таблице 3.2 приведены значения параметра K' для прямых, которые показаны на рис. 3.5. Также в таблице 3.1 приведены значения величины k_d , рассчитанные с помощью формулы (3.23), а в таблице 3.2 приведены значения величины k_d , рассчитанные с помощью формулы (3.36). Значения величины k_d были получены при $m = 85$ г, $S = 34$ см² и $V_g = 147$ см³. Значения плотности ρ для воды брались из справочника [333]; константа Генри H для системы диоксид углерода–вода рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [347].

Величина k_d , исходя из ее физического смысла, не должна зависеть от концентраций.

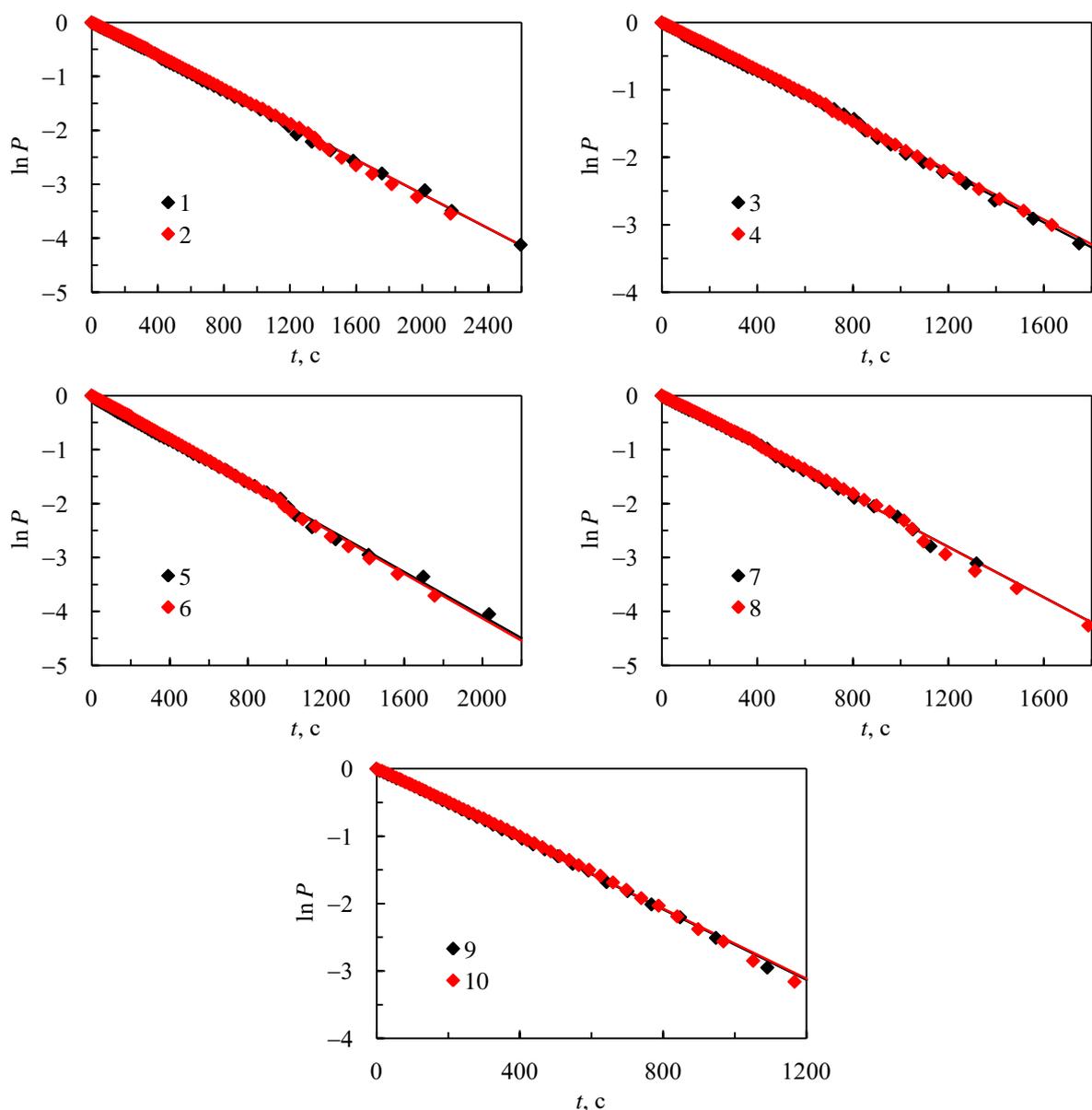


Рис. 3.5. Зависимости $\ln P$ от t при растворении диоксида углерода в перемешиваемой воде. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных. Числа в рисуночных легендах соответствуют номерам экспериментов из таблицы 3.2.

При получении выражений (3.24) и (3.37) предполагалось, что величина k_d не зависит от концентрации газа, растворенного в жидкости. Поэтому тот факт, что экспериментальные данные описываются этими выражениями, свидетельствует о том, что величина k_d действительно не зависит от концентрации газа, растворенного в жидкости. Анализ данных, приведенных в таблицах 3.1 и 3.2, а также анализ рис. 3.4 и 3.5 показывает, что величина k_d не зависит от концентрации газа в газовой фазе – при близких температурах значения величины k_d не зависят от давления газа в газовой фазе, то есть не зависят от концентрации газа в газовой фазе. Таким образом, величина k_d не зависит от концентраций.

Зависимость величины k_d от температуры должна описываться уравнением Аррениуса (3.7), которое можно записать в виде

$$\ln k_d = \ln k_{d0} - \frac{E_d}{RT}. \quad (3.40)$$

Из выражения (3.40) следует, что зависимость $\ln k_d$ от $1/T$ является линейной. На рис. 3.6 показаны экспериментальные данные из таблиц 3.1 и 3.2 в координатах $\ln k_d$ и $1/T$. Из данного рисунка видно, что в этих координатах экспериментальные данные превосходно аппроксимируются линейными зависимостями, полученными по методу наименьших квадратов. Этот факт подтверждает, что зависимость величины k_d от температуры действительно описывается уравнением Аррениуса (3.7). Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 3.6, показывает, что для системы метан–вода $\ln(k_{d0}/\text{м с}^{-1}) = -3.17 \pm 0.07$ и $E_d = 16.3 \pm 0.2$ кДж/моль, а для системы диоксид углерода–вода $\ln(k_{d0}/\text{м с}^{-1}) = -0.30 \pm 0.18$ и $E_d = 24.1 \pm 0.4$ кДж/моль. Из аналитического вида линейных аппроксимаций экспериментальных данных, показанных на рис. 3.6, следует, что зависимость величины k_d от температуры для системы метан–вода имеет вид

$$k_d = \exp\left(-3.17 - \frac{1958}{T}\right), \quad (3.41)$$

а зависимость величины k_d от температуры для системы диоксид углерода–вода имеет вид

$$k_d = \exp\left(-0.30 - \frac{2904}{T}\right). \quad (3.42)$$

В выражениях (3.41) и (3.42) величина k_d в м/с, а температура T в К.

Обобщая все вышесказанное, можно констатировать, что представленная в настоящей

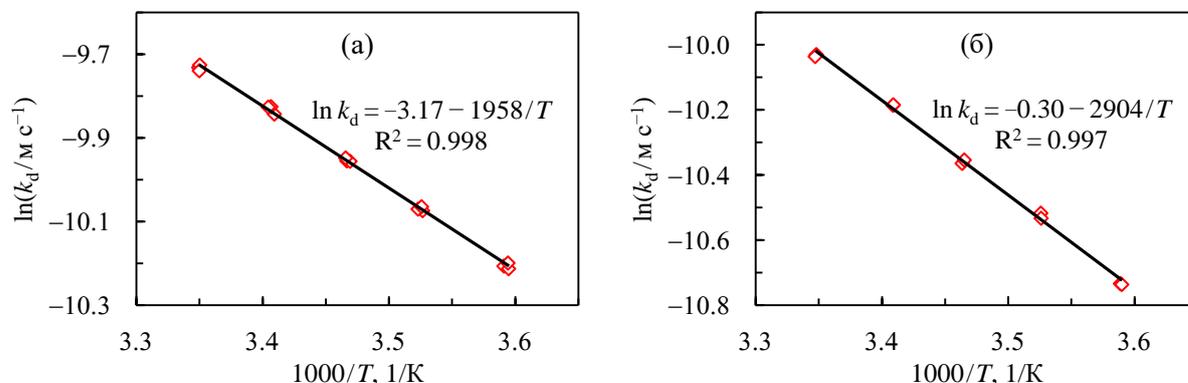


Рис. 3.6. Зависимость $\ln k_d$ от $1/T$ для системы метан–вода (а) и для системы диоксид углерода–вода (б). Символы – экспериментальные данные из таблицы 3.1 (а) и таблицы 3.2 (б); сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

работе кинетическая модель физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью полностью подтверждается экспериментально, а значит, эта модель является верной. Таким образом, коэффициент физической абсорбции k является константой скорости реакции десорбции k_d , которая зависит только от температуры, подчиняясь уравнению Аррениуса (3.7). Зная эту температурную зависимость для каждой конкретной системы газ–жидкость, можно моделировать кинетику процесса физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью в рамках представленной модели. В частности, температурную зависимость (3.41) следует использовать для моделирования кинетики физической абсорбции метана перемешиваемой водой, а температурную зависимость (3.42) следует использовать для моделирования кинетики физической абсорбции диоксида углерода перемешиваемой водой.

3.3. Растворение газа в неподвижном слое жидкости

3.3.1. Кинетическая модель

Рассмотрим неподвижный слой жидкости толщиной L , который находится в атмосфере газа при термобарических условиях, способствующих растворению газа в жидкости (рис. 3.7). Будем считать, что в рассматриваемой системе температура T и давление газа в газовой фазе p поддерживаются постоянными на протяжении всего процесса растворения газа в жидкости. Также будем считать, что толщина слоя жидкости не изменяется в ходе этого процесса ($L = \text{const}$).

С математической точки зрения задача о растворении газа в неподвижном слое жидкости является одномерной диффузионной задачей. В этом случае необходимо рассматривать диффузию газа через слой жидкости только вдоль одной координатной оси z . Выберем начало координатной оси z на поверхности раздела газ–жидкость и направим ее вглубь жидкости.

Уравнение диффузии для газа в слое жидкости в случае рассматриваемой задачи запишется как

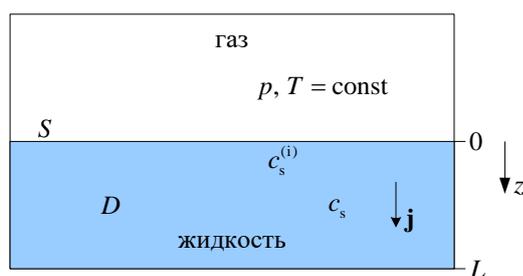


Рис. 3.7. Геометрия задачи о растворении газа в неподвижном слое жидкости.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial z^2}, \quad (3.43)$$

где c_s – молярная концентрация растворенного газа; D – коэффициент диффузии газа в жидкости; z – декартова координата.

Будем считать, что в начальный момент времени молярная концентрация растворенного газа равна c_{s0} во всем объеме жидкости. Тогда начальное условие запишется в виде

$$c_s|_{t=0} = c_{s0}. \quad (3.44)$$

Если в начальный момент времени растворенного газа в жидкости нет, то $c_{s0} = 0$.

Молекулы газа абсорбируются жидкостью и далее диффундируют через слой жидкости. Поэтому граничное условие на поверхности раздела газ–жидкость запишется как

$$r = \frac{dn_s}{Sdt} = j|_{z=0}, \quad (3.45)$$

где j – величина плотности молярного потока газа в слое жидкости. Для величины r справедливо кинетическое уравнение (3.11), которое в случае рассматриваемой задачи запишется следующим образом:

$$r = k_d (c_{\text{eq}} - c_s|_{z=0}). \quad (3.46)$$

Плотность молярного потока газа в слое жидкости задается как

$$\mathbf{j} = -D \nabla c_s = -D \frac{\partial c_s}{\partial z} \mathbf{e}_z, \quad (3.47)$$

где \mathbf{e}_z – орт координатной оси z . С учетом выражений (3.46) и (3.47) граничное условие (3.45) запишется в виде

$$k_d (c_{\text{eq}} - c_s|_{z=0}) = -D \frac{\partial c_s}{\partial z} \Big|_{z=0}. \quad (3.48)$$

При записи выражения (3.48) было учтено, что $r > 0$ и $\partial c_s / \partial z < 0$. Важно отметить, что граничное условие (3.48) по форме совпадает с граничным условием (1.45). Однако в отличие от граничного условия (1.45), в граничном условии (3.48) вместо такой величины, как коэффициент массоотдачи газа через поверхность раздела газ–жидкость, используется величина k_d , характеризующая внутреннюю кинетику процесса физической абсорбции газа жидкостью. Таким образом, граничное условие (3.48) является более корректным с физической точки зрения, чем граничное условие (1.45), и, следовательно, именно оно должно применяться для описания процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости.

Будем считать, что жидкость находится в емкости с непроницаемыми стенками. Это означает, что молекулы газа, достигнув дна этой емкости, не проходят дальше. С

математической точки зрения это означает, что величина плотности молярного потока газа через нижнюю стенку равна нулю. Поэтому с учетом выражения (3.47) граничное условие у нижней стенки запишется как

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial z} \right|_{z=L} = 0. \quad (3.49)$$

Уравнение диффузии (3.43) с начальным условием (3.44) и граничными условиями (3.48) и (3.49) имеет следующее решение (см. приложение Б):

$$c_s = c_{\text{eq}} + (c_{s0} - c_{\text{eq}}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \left(\cos(\lambda_n z) + \frac{k_d}{\lambda_n D} \sin(\lambda_n z) \right) \exp(-\lambda_n^2 D t)}{1 + \frac{k_d L}{D} + \frac{\lambda_n^2 D L}{k_d}}, \quad (3.50)$$

где λ_n – положительные корни трансцендентного уравнения вида

$$\text{ctg}(\lambda_n L) = \frac{\lambda_n D}{k_d}. \quad (3.51)$$

Метод вычисления корней трансцендентного уравнения (3.51) описан в приложении Б. Выражение (3.50) позволяет рассчитать величину c_s в общем случае, когда процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Анализ выражения (3.50) показывает, что в этом случае молярная концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость $c_s^{(i)} \equiv c_s|_{z=0}$ меньше, чем равновесная концентрация c_{eq} ($c_s^{(i)} < c_{\text{eq}}$).

Процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости протекает в диффузионно-кинетическом режиме в том случае, когда на кинетику этого процесса влияют как интенсивность диффузии газа через слой жидкости, которая характеризуется величиной D , так и внутренняя кинетика процесса физической абсорбции газа жидкостью, которая характеризуется величиной k_d . Однако если на кинетику процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости влияет только интенсивность диффузии газа через слой жидкости, то данный процесс протекает в диффузионном режиме. В этом случае внутренняя кинетика процесса физической абсорбции газа жидкостью не будет лимитировать скорость растворения газа в неподвижном слое жидкости.

С математической точки зрения условие $k_d \rightarrow \infty$ соответствует случаю растворения газа в неподвижном слое жидкости, протекающему в диффузионном режиме. Из выражений (3.50) и (3.51) при $k_d \rightarrow \infty$ следует выражение вида

$$c_s = c_{\text{eq}} + (c_{s0} - c_{\text{eq}}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \sin\left(\frac{(2n-1)\pi z}{2L}\right) \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right). \quad (3.52)$$

Выражение (3.52) позволяет рассчитать величину c_s в частном случае, когда процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости протекает в диффузионном режиме.

Следует отметить, что к выражению (3.52) можно прийти другим путем. Действительно, из общей теории массопереноса в химической кинетике [54] следует, что если процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости протекает в диффузионном режиме, то молярная концентрация растворенного газа у поверхности раздела газ–жидкость $c_s^{(i)}$ равна равновесной концентрации c_{eq} . В этом случае можно заменить граничное условие (3.48) на граничное условие

$$c_s|_{z=0} = c_{\text{eq}}. \quad (3.53)$$

Можно показать [348], что решением уравнения диффузии (3.43) с начальным условием (3.44) и граничными условиями (3.49) и (3.53) является функция вида (3.52).

Выражения (3.50) и (3.52) строго справедливы в том случае, когда процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости идет при постоянном давлении газа p , а значит, при $c_{\text{eq}} = \text{const}$. Однако эти выражения будут также справедливы и в том случае, когда давление газа p уменьшается в результате растворения газа в неподвижном слое жидкости при выполнении условия (3.18). Условие (3.18) означает, что давление газа в газовой фазе уменьшается незначительно в результате физической абсорбции газа жидкостью, и оно, как правило, выполняется для малорастворимых в жидкости газов. Если это условие выполняется, то $c_{\text{eq}} \approx \text{const}$ в ходе всего процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости, и поэтому выражения (3.50) и (3.52) можно использовать.

Будем считать, что в процессе растворения газа в неподвижном слое жидкости происходит уменьшение давления газа p вследствие этого процесса, и при этом выполняется условие (3.18). Тогда следующие соотношения будут справедливы:

$$n_{\text{eq}} - n_s = \frac{V_g (p - p_{\text{end}})}{ZRT}, \quad (3.54)$$

$$n_{\text{eq}} - n_{s0} = \frac{V_g (p_0 - p_{\text{end}})}{ZRT}, \quad (3.55)$$

где n_{eq} – количество молей растворенного газа, находящегося в равновесии с газом в газовой фазе; n_{s0} – количество молей растворенного газа в начальный момент времени. Величина n_s выражается как

$$n_s = S \int_0^L c_s dz. \quad (3.56)$$

Из выражений (3.50), (3.51), (3.54)–(3.56) следует выражение вида

$$P = \frac{P - P_{\text{end}}}{P_0 - P_{\text{end}}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\lambda_n^2 Dt)}{\lambda_n^2 L^2 + \frac{\lambda_n^2 DL}{k_d} + \left(\frac{\lambda_n^2 DL}{k_d}\right)^2}, \quad (3.57)$$

где коэффициенты λ_n находятся из решения трансцендентного уравнения (3.51). Из выражений (3.52), (3.54)–(3.56) следует выражение вида

$$P = \frac{P - P_{\text{end}}}{P_0 - P_{\text{end}}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right). \quad (3.58)$$

При записи выражений (3.57) и (3.58) было учтено, что $n_{\text{eq}} = c_{\text{eq}}SL$ и $n_{s_0} = c_{s_0}SL$.

Выражение (3.57) позволяет рассчитать кривую уменьшения давления газа в газовой фазе в ходе процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости при выполнении условия (3.18) в общем случае, когда этот процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Выражение (3.58) позволяет рассчитать кривую уменьшения давления газа в газовой фазе в ходе процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости при выполнении условия (3.18) в частном случае, когда этот процесс протекает в диффузионном режиме. Таким образом, с помощью выражений (3.57) и (3.58) можно сравнивать между собой экспериментальные и расчетные данные по кинетике уменьшения давления газа в газовой фазе, вызванного растворением газа в неподвижном слое жидкости. Из такого сравнения можно определять значения величин, влияющих на кинетику растворения газа в неподвижном слое жидкости – прежде всего значения коэффициента диффузии газа в жидкости [349–353].

Важно подчеркнуть, что выражения (3.57) и (3.58) можно использовать только в том случае, когда выполняется условие (3.18). Если условие (3.18) не выполняется, то для расчета кривой уменьшения давления газа в газовой фазе в ходе процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости необходимо решать сложную систему интегро-дифференциальных уравнений, возникающих при формулировке диффузионной задачи.

3.3.2. Экспериментальные исследования

Согласно представленной в настоящей работе модели на кинетику процесса растворения газа в неподвижном слое жидкости в общем случае влияют величины k_d и D . Значения этих двух величин невозможно сразу определить в рамках одного эксперимента по растворению газа в неподвижном слое жидкости – необходимо знать значение одной величины, чтобы

определить значение другой. Поэтому возникает необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований с целью определения значений одной из этих величин. Например, значения величины k_d можно определить, экспериментально изучая кинетику растворения газа в перемешиваемой жидкости, как это было сделано выше. В настоящей работе были проведены эксперименты по изучению кинетики растворения метана в неподвижном слое воды, поскольку метан малорастворим в воде, и значения величины k_d были определены выше для системы метан–вода.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 3.8. Эксперименты проводились в термостатируемой воздушной камере объемом 8 м^3 (Teledoor, Германия). В этой камере находился разборный цилиндрический реактор высокого давления с дистиллированной водой. Реактор был изготовлен из нержавеющей стали, его внутренний диаметр составлял 6.4 см, а рабочий объем составлял 252 см^3 . К реактору были присоединены баллон с чистым метаном (объемная доля метана в баллоне составляла не менее 99.99%) и вакуумный насос 2FY-1B (Value, Китай). Давление метана в реакторе измеряли с помощью цифрового манометра ДМ5002Г (Манотомь, Россия), а температуру в реакторе измеряли с помощью тонкого полупроводникового термодатчика, погруженного в воду. Показания манометра и термодатчика регистрировались с помощью компьютера.

Эксперименты проводили следующим образом. В термостатируемой камере создавали необходимую температуру и наливали в реактор дистиллированную воду слоем, толщина которого составляла 3.0 см. После этого производилась сборка и герметизация реактора. Далее реактор вакуумировали и напускали в него метан до необходимого давления. После напуска метана в реактор производилась фиксация того, как с течением времени уменьшалось давление метана в реакторе вследствие его растворения в воде. По прошествии 60 часов после начала

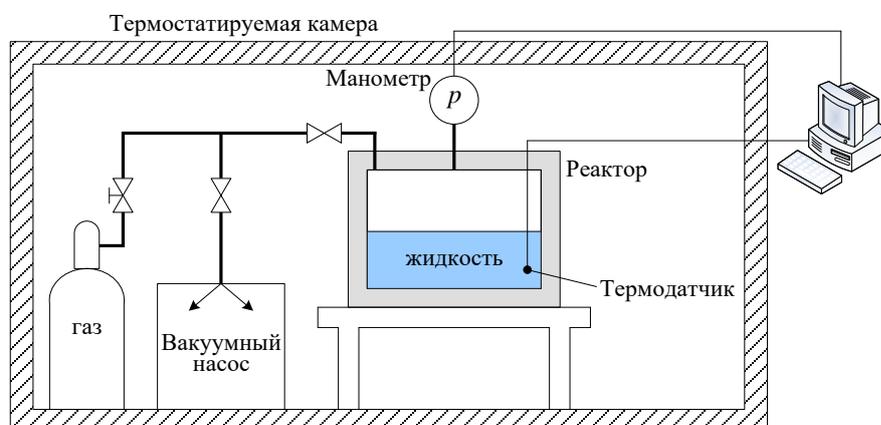


Рис. 3.8. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики растворения газа в неподвижном слое жидкости.

процесса растворения метана в неподвижном слое воды эксперимент прекращали. Реактор разбирали и проводили аналогичным образом новый эксперимент с новым образцом дистиллированной воды, но при других термобарических условиях. Всего подобным образом было выполнено 2 эксперимента. Полученные экспериментальные данные приведены в приложении А на рис. А.3.

В ходе экспериментов температура в реакторе менялась в пределах ± 0.07 К. Поэтому за температуру в отдельно взятом эксперименте принимали среднюю температуру в реакторе, когда в нем протекал процесс растворения метана в неподвижном слое воды. Экспериментальные значения температуры и начального давления p_0 приведены в таблице 3.3.

Анализ и обсуждение результатов. Для того чтобы сравнивать между собой экспериментальные и расчетные данные, необходимо знать значения давления p_{end} . Эти значения можно определять экспериментально, каждый раз дожидаясь, когда жидкость полностью насытится газом, и давление газа перестанет меняться. Также эти значения можно рассчитать с помощью следующего соотношения, справедливого в случае выполнения условия (3.18):

$$p_{\text{end}} = p_0 - \frac{c_{\text{eq}0} Z_0 RTV}{V_g}, \quad (3.59)$$

где $c_{\text{eq}0}$ – равновесная молярная концентрация растворенного газа при температуре T и давлении p_0 ; Z_0 – фактор сжимаемости газа при температуре T и давлении p_0 . Равновесная концентрация $c_{\text{eq}0}$ находится из соотношения

$$c_{\text{eq}0} = \frac{\rho x_{\text{eq}0}}{M}, \quad (3.60)$$

где $x_{\text{eq}0}$ – равновесная мольная доля растворенного газа при температуре T и давлении p_0 . В случае идеального газа величина $x_{\text{eq}0}$ находится из закона Генри

$$x_{\text{eq}0} = \frac{p_0}{H}. \quad (3.61)$$

В случае реального газа величина $x_{\text{eq}0}$ находится из уравнения Кричевского–Казарновского

$$x_{\text{eq}0} = \frac{f_0}{H} \exp\left(-\frac{v_g^\infty (p_0 - p_{\text{l-v}})}{RT}\right), \quad (3.62)$$

где f_0 – летучесть газа при температуре T и давлении p_0 ; v_g^∞ – парциальный молярный объем растворенного в жидкости газа при бесконечном разведении; $p_{\text{l-v}}$ – давление равновесия жидкость–пар.

Выражения (3.59), (3.60) и (3.62) были использованы для расчета давления p_{end} в проведенных экспериментах. Расчет производился при $V = 96.5 \text{ см}^3$ и $V_g = 155.5 \text{ см}^3$. Константа Генри H для системы метан–вода рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [354]; молярный объем v_g^∞ для системы метан–вода рассчитывался с помощью эмпирического уравнения из работы [355]; равновесное давление $p_{1,v}$ для воды рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [320]; значения плотности ρ для воды брались из справочника [333]. Летучесть и фактор сжимаемости метана рассчитывались с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона. Расчетные значения давления p_{end} приведены в таблице 3.3. Анализ значений величин p_0 и p_{end} , приведенных в таблице 3.3, подтверждает, что в проведенных экспериментах выполняется условие (3.18). Это означает, что для описания полученных экспериментальных данных можно использовать выражения (3.57) и (3.58).

На рис. 3.9 показаны полученные экспериментальные данные в координатах P и t . Также на рис. 3.9 показаны расчетные данные, которые наилучшим образом согласуются с этими экспериментальными данными. Такие расчетные данные были получены по формуле (3.57) путем варьирования параметром D в ней. Расчет по формуле (3.57) производился при значениях величины k_d , рассчитанных по формуле (3.41). Эти значения приведены в таблице 3.3. Также в данной таблице приведены значения величины D , при которых расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными.

На рис. 3.10 показаны приведенные профили концентрации c_s/c_{eq} для системы метан–вода, соответствующие экспериментальным условиям настоящей работы. Эти профили были получены с помощью формулы (3.50) при различных значениях времени t . Расчет по формуле (3.50) производился при $c_{s0} = 0$ и значениях величин k_d и D , взятых из таблицы 3.3. Из рис. 3.10 видно, что в процессе растворения метана в неподвижном слое воды концентрация $c_s^{(i)} \equiv c_s|_{z=0}$ мало отличается от равновесной концентрации ($c_s^{(i)}/c_{\text{eq}} \approx 1$). Данный факт свидетельствует о том, что процесс растворения метана в неподвижном слое воды протекает в диффузионном режиме. Это означает, что для описания этого процесса можно с очень хорошей

Таблица 3.3. Экспериментальные и расчетные параметры при растворении метана в неподвижном слое воды.

Эксп. №	T , К	p_0 , бары	p_{end} , бары	k_d , м/с	D , м ² /с
1	283.66	69.98	68.75	$42.22 \cdot 10^{-6}$	$1.36 \cdot 10^{-9}$
2	290.92	70.01	68.91	$50.16 \cdot 10^{-6}$	$1.68 \cdot 10^{-9}$

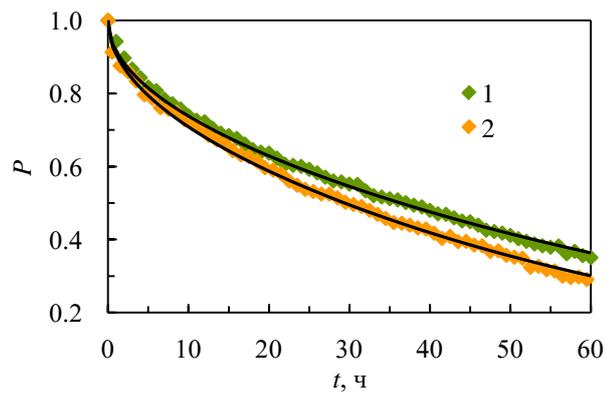


Рис. 3.9. Зависимости P от t при растворении метана в неподвижном слое воды. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – расчетные данные. Числа в рисуночной легенде соответствуют номерам экспериментов из таблицы 3.3.

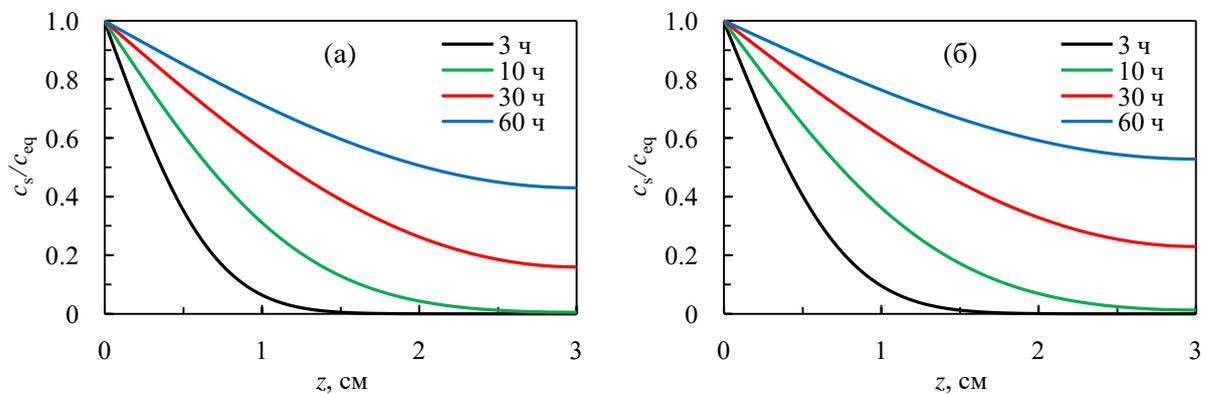


Рис. 3.10. Приведенные профили концентрации метана в неподвижном слое воды в различные моменты времени после начала физической абсорбции метана водой при температурах 283.66 К (а) и 290.92 К (б), соответствующие экспериментальным условиям настоящей работы и значениям величин k_d и D из таблицы 3.3.

степенью точности использовать выражения (3.52) и (3.58), которые не содержат величину k_d . Действительно, из сопоставления экспериментальных данных, представленных на рис. 3.9, и расчетных данных, полученных по формуле (3.58), следует, что $D = 1.35 \cdot 10^{-9}$ м²/с при $T = 283.66$ К и $D = 1.67 \cdot 10^{-9}$ м²/с при $T = 290.92$ К – при этих значениях величины D отличие расчетных данных от экспериментальных данных будет минимальным. Эти значения величины D крайне мало отличаются от значений величины D , приведенных в таблице 3.3 и полученных с помощью формулы (3.57).

Значения коэффициента диффузии метана в воде, определенные в настоящей работе и приведенные в таблице 3.3, показаны на рис. 3.11. На этом же рисунке показаны значения коэффициента молекулярной диффузии метана в воде в диапазоне температур от 273 до 323.15 К, определенные в работах [356–367]. Из рис. 3.11 видно, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

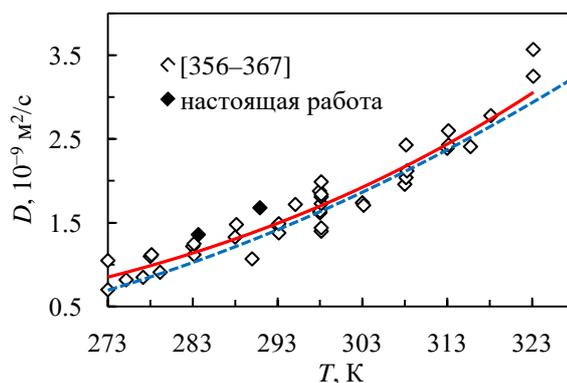


Рис. 3.11. Зависимость D от T для системы метан–вода. Символы – экспериментальные данные; пунктирная линия – расчетные данные, полученные с помощью эмпирического уравнения из работы [365]; сплошная линия – расчетные данные, полученные с помощью эмпирического уравнения (3.63).

Это означает, что значения коэффициента диффузии, определенные в настоящей работе, являются значениями коэффициента молекулярной диффузии метана в воде. Зависимость коэффициента молекулярной диффузии газа в жидкости от температуры можно описать уравнением аррениусовского типа [42, 368]. Анализ показывает, что экспериментальные данные, представленные на рис. 3.11, хорошо описываются следующим эмпирическим уравнением (см. рис. В.1 в приложении В):

$$D = \exp\left(-12.64 - \frac{2251}{T}\right), \quad (3.63)$$

где коэффициент диффузии D в $\text{m}^2/\text{с}$, а температура T в К. Эмпирическое уравнение (3.63) применимо в температурном диапазоне от 273 до 323.15 К. На рис. 3.11 показаны расчетные данные, полученные с помощью эмпирического уравнения (3.63) и эмпирического уравнения из работы [365]. Из этого рисунка видно, что эмпирическое уравнение (3.63) лучше описывает экспериментальные данные, чем эмпирическое уравнение из работы [365]. Статистический анализ подтверждает этот вывод (см. таблицу В.1 и рис. В.2 в приложении В). Таким образом, для расчета коэффициента молекулярной диффузии метана в воде в температурном диапазоне от 273 до 323.15 К следует использовать эмпирическое уравнение (3.63).

3.4. Выводы к третьей главе

1. Проведено рассмотрение процессов абсорбции и десорбции в рамках формальной химической кинетики. В результате было получено кинетическое уравнение, описывающее эти процессы в общем случае.
2. Разработана кинетическая модель растворения газа в перемешиваемой жидкости. Особенность данной модели состоит в том, что в ней отсутствует предположение о распределении концентрации растворенного газа внутри интенсивно перемешиваемой

жидкости. Поэтому в ней коэффициент физической абсорбции не является коэффициентом массоотдачи газа в жидкости. В разработанной модели считается, что концентрация растворенного газа однородна во всем объеме интенсивно перемешиваемой жидкости, а коэффициент физической абсорбции – это константа скорости реакции десорбции. Константа скорости реакции десорбции индивидуальна для каждой конкретной системы газ–жидкость, а ее температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса. Проведены эксперименты, в которых изучалась кинетика физической абсорбции метана перемешиваемой водой при различных давлениях метана и различных температурах. Также проведены эксперименты, в которых изучалась кинетика физической абсорбции диоксида углерода перемешиваемой водой при различных давлениях диоксида углерода и различных температурах. Полученные экспериментальные данные полностью подтвердили верность представленной модели, а также верность самого подхода, согласно которому процессы абсорбции и десорбции рассматриваются в рамках теории химической кинетики. Определена зависимость константы скорости реакции десорбции (коэффициента физической абсорбции) от температуры для системы метан–вода и для системы диоксид углерода–вода.

3. Разработана кинетическая модель растворения газа в неподвижном слое жидкости. В данной модели с физической точки зрения корректно учитывается внутренняя кинетика процесса растворения газа в жидкости. В рамках разработанной модели показано, что процесс растворения газа в неподвижном слое жидкости протекает либо в диффузионно-кинетическом режиме, либо в диффузионном режиме. В диффузионно-кинетическом режиме на кинетику растворения газа в неподвижном слое жидкости влияют как интенсивность диффузии газа через слой жидкости, так и внутренняя кинетика процесса растворения газа в жидкости; в диффузионном режиме скорость растворения газа в неподвижном слое жидкости лимитируется только интенсивностью диффузии газа через слой жидкости. Проведены эксперименты, в которых изучалась кинетика растворения метана в неподвижном слое воды при различных температурах. Из сравнения расчетных и экспериментальных данных было установлено, что процесс растворения метана в неподвижном слое воды протекает в диффузионном режиме, а также были определены значения коэффициента молекулярной диффузии метана в воде. На основании анализа полученных и известных экспериментальных данных предложено новое эмпирическое уравнение для расчета коэффициента молекулярной диффузии метана в воде в диапазоне температур от 273 до 323.15 К.

ГЛАВА 4. НУКЛЕАЦИЯ

4.1. Теория нуклеации в рамках подхода активированного комплекса

Вещество может существовать в метастабильном состоянии только потому, что метастабильное состояние отделено от стабильного состояния некоторым энергетическим барьером. Преодоление этого барьера происходит в результате появления и роста зародышей новой стабильной фазы в объеме старой метастабильной фазы. Поэтому зависимость работы образования кластера новой фазы W от количества молекул n в этом кластере имеет вид, показанный на рис. 4.1. Вершина энергетического барьера W^* соответствует работе образования критического зародыша – кластера новой фазы, который содержит критическое количество молекул n^* . Если количество молекул в кластере новой фазы меньше n^* , то рост данного кластера оказывается энергетически невыгодным процессом. Если же количество молекул в кластере новой фазы больше n^* , то рост данного кластера оказывается энергетически выгодным. В первом случае кластер новой фазы будет нестабильным, а во втором случае он будет стабильным.

Таким образом, работу образования критического зародыша W^* можно считать энергией активации процесса нуклеации, а количество молекул n в кластере новой фазы можно считать координатой в конфигурационном пространстве размеров кластера новой фазы. Кроме того, можно считать, что критический зародыш является активированным комплексом, который занимает промежуточное положение между нестабильным кластером новой фазы и стабильным кластером новой фазы (стабильным зародышем). Образование одиночного стабильного зародыша можно рассматривать как элементарный акт процесса нуклеации. Тогда в рамках подхода активированного комплекса можно найти количество этих элементарных актов, происходящих в единице объема вещества в единицу времени, то есть в рамках данного подход можно определить скорость нуклеации.

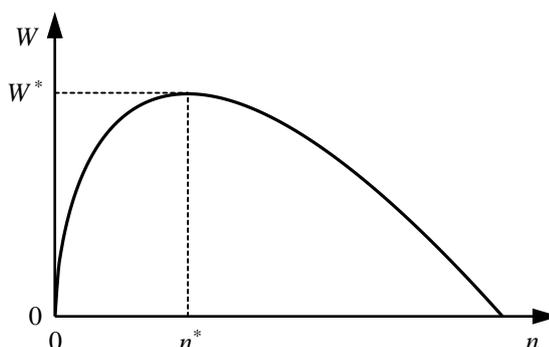


Рис. 4.1. Работа образования кластера новой фазы в зависимости от количества молекул в нем.

Согласно теории активированного комплекса можно записать следующее выражение для скорости нуклеации:

$$J = \chi \frac{k_B T}{h} c^*, \quad (4.1)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; h – постоянная Планка; c^* – количество критических зародышей в единице объема метастабильной фазы. В выражении (4.1) множитель $k_B T/h$ представляет собой частоту, с которой критический зародыш переходит через вершину энергетического барьера W^* . Коэффициент χ учитывает, что не каждый критический зародыш, который находится на вершине энергетического барьера W^* и движется вдоль координаты n , становится стабильным зародышем. Какая-то доля критических зародышей будет “скатываться” с вершины энергетического барьера W^* в сторону нестабильных кластеров новой фазы с количеством молекул n , меньшим n^* . Таким образом, коэффициент χ равен доле критических зародышей, проходящих через вершину энергетического барьера W^* и становящихся стабильными зародышами.

В классической теории нуклеации (КТН) присутствует такая величина, как фактор Зельдовича Z . Данная величина задается с помощью выражения (1.48). Из выражения (1.48) следует, что фактор Зельдовича Z зависит от конфигурации энергетического барьера вблизи вершины. По своему физическому смыслу фактор Зельдовича – это доля критических зародышей, которые становятся стабильными зародышами при переходе через вершину энергетического барьера W^* [166, 369, 370]. Таким образом, фактор Зельдовича Z и коэффициент χ имеют одинаковый физический смысл. Данное обстоятельство позволяет отождествить коэффициент χ с фактором Зельдовича Z :

$$\chi = Z. \quad (4.2)$$

С учетом выражения (4.2) выражение (4.1) запишется как

$$J = Z \frac{k_B T}{h} c^*. \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) в общем случае определяет скорость нуклеации в рамках подхода активированного комплекса. Для расчета скорости нуклеации по формуле (4.3) необходимо в каждом конкретном случае определить величины Z и c^* . Помимо этих величин в формулу (4.3) также входит частотный фактор $k_B T/h$. Следует отметить, что частотный фактор $k_B T/h$ является для каждой температуры универсальной постоянной, которая не зависит ни от типа вещества, претерпевающего фазовый переход, ни от типа фазового перехода. Данный факт

является важным следствием представленной теории нуклеации.

4.2. Сравнение с классической теорией нуклеации и экспериментальными данными

В КТН скорость нуклеации задается с помощью выражения (1.46): $J_{\text{CNT}} = Zf^*c^*$, где f^* – количество единичных молекул, присоединяющихся к критическому зародышу в единицу времени. Выражение (1.46) отличается от выражения (4.3) тем, что в нем вместо универсального множителя $k_B T/h$ присутствует множитель f^* . Конкретный вид множителя f^* зависит от типа фазового перехода, а его численное значение зависит как от внешних термобарических условий, так и от типа вещества, претерпевающего фазовый переход.

Величина c^* задается с помощью выражения (1.47): $c^* = c_s \exp(-W^*/k_B T)$, где c_s – число мест в единице объема метастабильной фазы, на которых может образоваться критический зародыш. Подставляя выражение (1.47) в выражения (4.3) и (1.46), получим, что

$$J = Z \frac{k_B T}{h} c_s \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right), \quad (4.4)$$

$$J_{\text{CNT}} = Zf^* c_s \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right). \quad (4.5)$$

Далее применим выражения (4.4) и (4.5) для описания кинетики гомогенной нуклеации при фазовых переходах пар–жидкость, жидкость–пар и жидкость–кристалл.

Фазовый переход пар–жидкость. Работа образования сферической жидкой капли в объеме пересыщенного пара задается как [166]

$$W = 4\pi R^2 \sigma_{l-v} - nk_B T \ln S, \quad (4.6)$$

где

$$R = \sqrt[3]{\frac{3v_1 n}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3mn}{4\pi\rho_1}}, \quad (4.7)$$

$$S = \frac{p}{p_{l-v}}. \quad (4.8)$$

Здесь R – радиус кластера новой фазы; σ_{l-v} – коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и паром; S – пересыщение пара; v_1 – объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости; m – масса молекулы, претерпевающей фазовый переход; ρ_1 – массовая плотность жидкости; p – давление пара; p_{l-v} – давление равновесия жидкость–пар. При $n = n^*$ выполняется условие $dW/dn = 0$. Из этого условия можно найти величину n^* . Зная величину

n^* , можно определить работу образования критического зародыша $W^* = W(n^*)$ и фактор Зельдовича Z по формуле (1.48). В результате получим, что

$$W^* = \frac{16\pi m^2 \sigma_{1-v}^3}{3(\rho_1 k_B T \ln S)^2}, \quad (4.9)$$

$$Z = \frac{\rho_1 \ln^2 S}{8\pi m} \left(\frac{k_B T}{\sigma_{1-v}} \right)^{3/2}. \quad (4.10)$$

В случае фазового перехода пар–жидкость величину f^* можно представить в виде [166]

$$f^* = 4\pi\beta R^{*2} = 4\pi\beta \left(\frac{2m\sigma_{1-v}}{\rho_1 k_B T \ln S} \right)^2 = \frac{4\pi\alpha\rho}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \left(\frac{2m\sigma_{1-v}}{\rho_1 k_B T \ln S} \right)^2, \quad (4.11)$$

где β – количество единичных молекул, конденсирующихся на поверхности жидкости единичной площади в единицу времени; $R^* = R(n^*)$ – радиус критического зародыша; α – коэффициент конденсации, мало отличающийся от единицы. Кроме того, в случае фазового перехода пар–жидкость можно считать, что величина c_s численно равна концентрации единичных молекул в паре:

$$c_s = \frac{P}{k_B T}. \quad (4.12)$$

С учетом выражений (4.8), (4.10) и (4.12) выражение (4.4) запишется как

$$J = \frac{\rho_1 \ln^2 S}{8\pi m} \left(\frac{k_B T}{\sigma_{1-v}} \right)^{3/2} \frac{S p_{1-v}}{h} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right). \quad (4.13)$$

С учетом выражений (4.8), (4.10)–(4.12) выражение (4.5) при $\alpha = 1$ запишется как

$$J_{\text{CNT}} = \frac{1}{\rho_1} \sqrt{\frac{2m\sigma_{1-v}}{\pi}} \left(\frac{S p_{1-v}}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right). \quad (4.14)$$

В выражениях (4.13) и (4.14) величина W^* задается с помощью выражения (4.9).

Проведенный анализ показывает, что для различных веществ при фиксированной температуре и фиксированном пересыщении пара скорость нуклеации, рассчитанная по формуле (4.13), на несколько порядков выше, чем скорость нуклеации, рассчитанная по формуле (4.14). Различия между предсказаниями теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса и КТН уменьшаются по мере увеличения температуры. Это можно увидеть на рис. 4.2, где показаны расчетные данные при различных температурах для н-бутанола и н-пентанола, полученные по формулам (4.13) и (4.14). Для н-бутанола и н-пентанола равновесное давление p_{1-v} рассчитывалось с помощью эмпирических уравнений из работы [332], плотность ρ_1 рассчитывалась с помощью эмпирических уравнений из работы

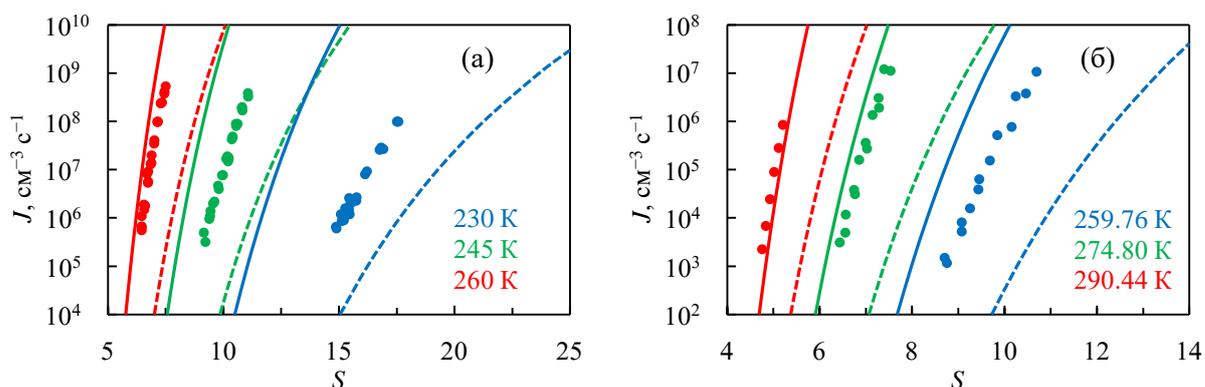


Рис. 4.2. Скорость гомогенной нуклеации в зависимости от пересыщения пара при различных температурах в случае фазового перехода пар–жидкость для н-бутанола (а) и н-пентанола (б). Символы – экспериментальные данные из работы [372] (а) и работы [373] (б); сплошные линии – расчетные данные, полученные в рамках представленной в настоящей работе теории нуклеации; пунктирные линии – расчетные данные, полученные в рамках КТН.

[316], а коэффициент поверхностного натяжения σ_{l-v} рассчитывался с помощью эмпирических уравнений из справочника [371]. На рис. 4.2 также показаны экспериментальные данные для н-бутанола [372] и н-пентанола [373]. Из анализа данного рисунка следует, что в зависимости от температуры с экспериментальными данными лучше согласуется либо КТН, либо теория нуклеации в рамках подхода активированного комплекса. Поэтому нельзя однозначно утверждать, что в случае фазового перехода пар–жидкость одна из этих теорий лучше другой.

Фазовый переход жидкость–пар. Для работы образования сферического пузырька пара в объеме перегретой жидкости справедливо следующее выражение [374]:

$$W = 4\pi R^2 \sigma_{l-v} - \frac{4}{3} \pi R^3 (p_v - p_l) + (\mu_v - \mu_l) n, \quad (4.15)$$

где

$$R = \sqrt[3]{\frac{3v_v n}{4\pi}}. \quad (4.16)$$

Здесь p_v – давление пара в пузырьке; p_l – давление в окружающей жидкости; μ_v и μ_l – химические потенциалы пара в пузырьке и в окружающей жидкости соответственно; v_v – объем, приходящийся на одну молекулу в пузырьке пара. Обозначим через p_v^* давление p_v при $n = n^*$. Можно показать [374], что приближенно выполняется соотношение

$$p_v^* = p_l + (p_{l-v} - p_l) \left(1 - \frac{\rho'_v}{\rho'_l} \right), \quad (4.17)$$

где ρ'_v и ρ'_l – массовые плотности на линии равновесия жидкость–пар (ортобарические массовые плотности) пара и жидкости соответственно. Кроме того, выполняется соотношение

$$\mu_v = \mu_1 \quad \text{при} \quad n = n^* \quad (R = R^*). \quad (4.18)$$

С учетом выражений (4.17) и (4.18) из выражения (4.15) следует, что

$$W^* = \frac{16\pi\sigma_{1-v}^3}{3(p_{1-v} - p_1)^2 \left(1 - \frac{\rho'_v}{\rho'_1}\right)^2}. \quad (4.19)$$

Учитывая выражение (4.16), перепишем выражение (1.48) следующим образом:

$$Z = \frac{v_v^*}{4\pi R^*} \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{d}{dR} \left(\frac{1}{R^2} \frac{dW}{dR} \right) \Big|_{R=R^*}}, \quad (4.20)$$

где v_v^* – объем, приходящийся на одну молекулу в пузырьке пара критического размера.

Подставляя выражение (4.15) в выражение (4.20) и учитывая выражение (4.18), получим, что

$$Z = \frac{v_v^*}{2\pi R^{*2}} \sqrt{\frac{\sigma_{1-v}}{k_B T}} = \frac{Z^* (p_v^* - p_1)^2}{8\pi p_v^*} \sqrt{\frac{k_B T}{\sigma_{1-v}^3}}, \quad (4.21)$$

где $Z^* = Z^*(p_v^*, T)$ – фактор сжимаемости пара в пузырьке критического размера. При получении выражения (4.21) было учтено, что $v_v^* = Z^* k_B T / p_v^*$ и $R^* = 2\sigma_{1-v} / (p_v^* - p_1)$.

Если процесс нуклеации происходит в метастабильной жидкости, то для величины c_s будет справедливо выражение

$$c_s = \frac{1}{v_1} = \frac{\rho_1}{m}. \quad (4.22)$$

Здесь $1/v_1$ является концентрацией единичных молекул в жидкости.

С учетом выражений (4.21) и (4.22) выражение (4.4) примет вид

$$J = \frac{Z^* (p_v^* - p_1)^2}{8\pi p_v^*} \left(\frac{k_B T}{\sigma_{1-v}} \right)^{3/2} \frac{\rho_1}{mh} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right). \quad (4.23)$$

В рамках КТН можно показать [374–376], что в случае фазового перехода жидкость–пар для скорости нуклеации справедливо выражение вида

$$J_{\text{CNT}} = \sqrt{\frac{6\sigma_{1-v}}{\pi m \left(2 + \frac{p_1}{p_v^*}\right)}} \frac{\rho_1}{m} \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right). \quad (4.24)$$

В выражениях (4.23) и (4.24) величины p_v^* и W^* задаются с помощью выражений (4.17) и (4.19) соответственно.

Формулы (4.23) и (4.24) были использованы для расчета скоростей нуклеации и достижимых перегревов различных веществ. В результате было установлено, что расчетные данные, полученные в рамках представленной в настоящей работе теории нуклеации и в рамках

КТН, практически совпадают между собой. Подтверждение этому факту можно увидеть на рис. 4.3, где расчетные данные по скоростям нуклеации криптона и ксенона сравниваются между собой и с экспериментальными данными из работы [377]. Также подтверждение этому факту можно увидеть на рис. 4.4, где расчетные данные по достижимым перегревам н-гептана и азота сравниваются между собой и с экспериментальными данными из работ [378, 379]. Таким образом, в случае фазового перехода жидкость–пар предсказания теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса практически совпадают с предсказаниями КТН. Это означает, что в случае фазового перехода жидкость–пар эти теории являются равноценными.

При получении расчетных кривых, представленных на рис. 4.3 и 4.4, принималось, что $\rho'_1 = \rho_1$. Фактор сжимаемости Z^* рассчитывался с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона. На рис. 4.4 бинодаль соответствует зависимости $p_{l-v}(T)$, а спинодаль

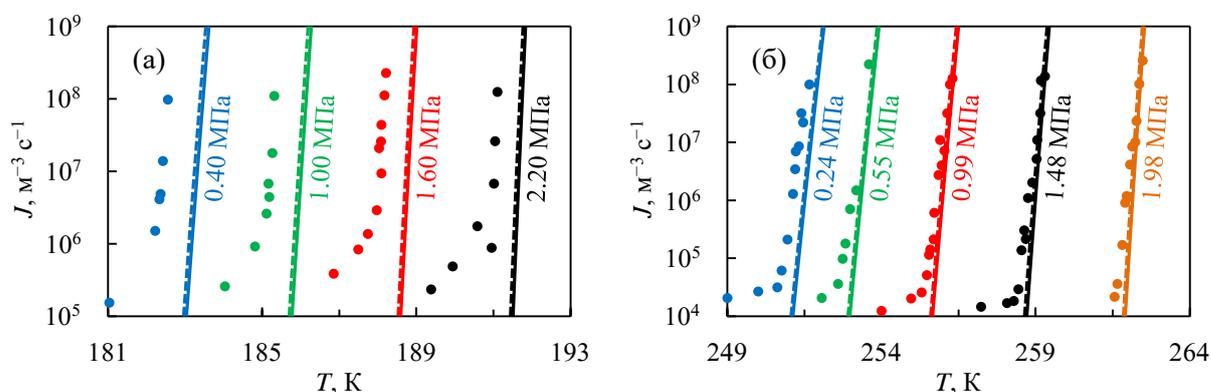


Рис. 4.3. Скорость гомогенной нуклеации в зависимости от температуры при различных давлениях в окружающей жидкости в случае фазового перехода жидкость–пар для криптона (а) и ксенона (б). Символы – экспериментальные данные из работы [377]; сплошные линии – расчетные данные, полученные в рамках представленной в настоящей работе теории нуклеации; пунктирные линии – расчетные данные, полученные в рамках КТН.

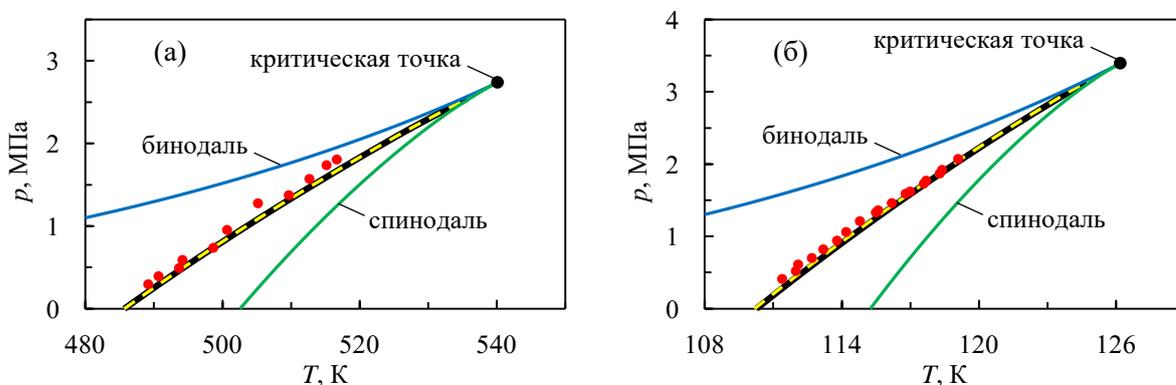


Рис. 4.4. Достижимый перегрев н-гептана при $J = 10^{12} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (а) и азота при $J = 10^{11} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (б). Символы – экспериментальные данные из работы [378] (а) и работы [379] (б); сплошные черные линии – расчетные данные, полученные в рамках представленной в настоящей работе теории нуклеации; пунктирные желтые линии – расчетные данные, полученные в рамках КТН.

рассчитывалась с помощью следующего выражения, полученного в рамках дырочной теории [380, 381]:

$$p_{sp} = p_{l-v} - \frac{1.32\sigma_{l-v}^{3/2}}{\sqrt{k_B T} \left(1 - \frac{\rho'_v}{\rho'_l}\right)}, \quad (4.25)$$

где p_{sp} – спиноподальное давление жидкости. Для криптона и ксенона равновесное давление p_{l-v} и плотность ρ_l рассчитывались с помощью эмпирических уравнений из работы [382], а плотность ρ'_v рассчитывалась с помощью эмпирических уравнений, полученных на основе экспериментальных данных из справочника [383]. Для н-гептана равновесное давление p_{l-v} рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [384], а плотности ρ_l и ρ'_v рассчитывались с помощью эмпирических уравнений, полученных на основе экспериментальных данных из справочника [383]. Для азота величины p_{l-v} , ρ_l и ρ'_v рассчитывались с помощью эмпирических уравнений из работы [385]. Коэффициент поверхностного натяжения σ_{l-v} для криптона, ксенона, н-гептана и азота рассчитывался с помощью эмпирических уравнений из справочника [371].

Фазовый переход жидкость–кристалл. Работа образования сферического кристалла в объеме переохлажденной жидкости задается с помощью выражения [11]

$$W = 4\pi R^2 \sigma_{l-s} - nk_B T \ln \left(\frac{p_{l-v}}{p_{s-v}} \right), \quad (4.26)$$

где

$$R = \sqrt[3]{\frac{3v_s n}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3mn}{4\pi\rho_s}}. \quad (4.27)$$

Здесь σ_{l-s} – коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и кристаллом; p_{s-v} – давление равновесия кристалл–пар; v_s – объем, приходящийся на одну молекулу в кристалле; ρ_s – массовая плотность кристалла. Выражение (4.26) схоже по внешнему виду с выражением (4.6). Исходя из этой аналогии, в случае фазового перехода жидкость–кристалл

$$W^* = \frac{16\pi m^2 \sigma_{l-s}^3}{3 \left(\rho_s k_B T \ln \left(\frac{p_{l-v}}{p_{s-v}} \right) \right)^2}, \quad (4.28)$$

$$Z = \frac{\rho_s}{8\pi m} \ln^2 \left(\frac{p_{l-v}}{p_{s-v}} \right) \left(\frac{k_B T}{\sigma_{l-s}} \right)^{3/2}. \quad (4.29)$$

Подставляя выражения (4.22) и (4.29) в выражение (4.4), получим, что

$$J = \frac{\rho_s \rho_l (k_B T)^{5/2}}{8\pi m^2 \sigma_{l-s}^{3/2} h} \ln^2 \left(\frac{p_{l-v}}{p_{s-v}} \right) \exp \left(-\frac{W^*}{k_B T} \right), \quad (4.30)$$

где величина W^* задается с помощью выражения (4.28).

В случае фазового перехода жидкость–кристалл Д. Тернбулл и Дж. К. Фишер [386] предложили использовать следующее выражение для величины f^* :

$$f^* = n_s^* v = n_s^* \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad (4.31)$$

где n_s^* – число молекул на поверхности критического зародыша; v – частота перехода молекулы из жидкости в кристалл; E – энергия активации процесса перехода молекулы из жидкости в кристалл. В расчетах энергию E обычно принимают равной энергии активации вязкого течения или энергии активации самодиффузии в жидкости. Подставляя выражения (4.22) и (4.31) в выражение (4.5), получим, что

$$J_{\text{CNT}} = Z n_s^* \frac{\rho_l k_B T}{m h} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{W^*}{k_B T} \right), \quad (4.32)$$

где величины W^* и Z задаются с помощью выражений (4.28) и (4.29) соответственно. Примечательно, что выражение (4.32), полученное в рамках КТН, содержит множитель $k_B T/h$, характерный для теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса.

В выражении (4.32), полученном в КТН, присутствуют две величины E и σ_{l-s} , которые трудно точно определить. Эти величины входят в показатели экспонент. Поэтому различные значения величин E и σ_{l-s} при расчетах по формуле (4.32) приводят к значительно отличающимся результатам. В этом состоит основная сложность при использовании выражения (4.32). В частности, невозможно однозначно определить значения величин E и σ_{l-s} из сравнения расчетных данных, полученных по формуле (4.32), с экспериментальными данными. В отличие от выражения (4.32), в выражении (4.30), полученном в теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса, присутствует только одна трудноопределяемая величина σ_{l-s} . В этом состоит главное отличие теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса от КТН при фазовом переходе жидкость–кристалл. В этом же состоит главное преимущество теории нуклеации в рамках подхода активированного комплекса при данном фазовом переходе, позволяющее однозначно определять значения величины σ_{l-s} из сравнения расчетных данных, полученных по формуле (4.30), с экспериментальными данными.

В работе [387] анализируются многочисленные экспериментальные данные по кинетике нуклеации при фазовом переходе переохлажденная вода–лед. В результате было получено

следующее эмпирическое уравнение, которое аппроксимирует эти экспериментальные данные:

$$J_{\text{app}} = C \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{16\pi m^2 \sigma_{l-s}^3}{3\rho_s^2 (k_B T)^3 \ln^2(p_{l-v}/p_{s-v})}\right), \quad (4.33)$$

где $C = 10^{41} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $E = 2.591893 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ и $\sigma_{l-s} = 29.1 + 0.1240907(T - 273.15) \text{ мДж/м}^2$.

Выражение (4.33) хорошо описывает экспериментальные данные в диапазоне температур от 190 до 260 К.

На рис. 4.5 приведены значения коэффициента поверхностного натяжения σ_{l-s} для воды в температурном диапазоне 190–260 К, при которых расчетные данные, полученные по формуле (4.30), совпадают с расчетными данными, полученными по формуле (4.33). Из данного рисунка видно, что в температурном диапазоне 190–260 К эти значения с высокой точностью аппроксимируются зависимостью вида

$$\sigma_{l-s} = 18.13 - 3.391 \cdot 10^{-2} T + 2.675 \cdot 10^{-4} T^2, \quad (4.34)$$

где коэффициент поверхностного натяжения σ_{l-s} в мДж/м², а температура T в К. Интересно отметить, что полученная температурная зависимость (4.34) для коэффициента поверхностного натяжения между переохлажденной водой и льдом хорошо согласуется с температурной зависимостью для данного коэффициента из работы [388]: $\sigma_{l-s} = 24.8 + 0.1(T - 235)$, где σ_{l-s} в мДж/м², а T в К. В работе [388] значения коэффициента поверхностного натяжения σ_{l-s} при различных температурах были определены на основе экспериментальных данных по скорости нуклеации льда из работы [389] в рамках теории нуклеации, основанной на использовании функционала плотности. Вид зависимости σ_{l-s} от T , полученной в работе [388], показан на рис. 4.5. На рис. 4.6 показаны расчетные данные, полученные по формуле (4.33), а также расчетные данные, полученные по формуле (4.30) с использованием зависимости (4.34). Из данного

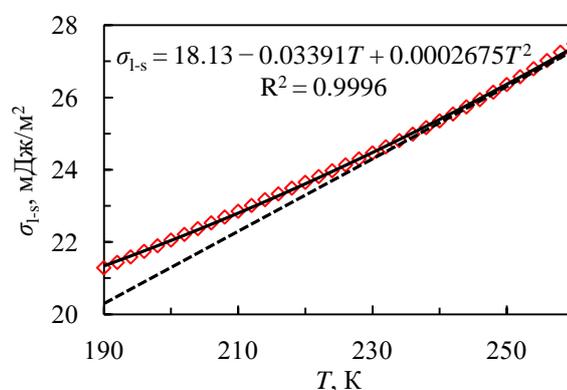


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения между переохлажденной водой и льдом от температуры. Символы – расчетные данные; сплошная линия – полиномиальная аппроксимация расчетных данных; пунктирная линия – зависимость из работы [388].

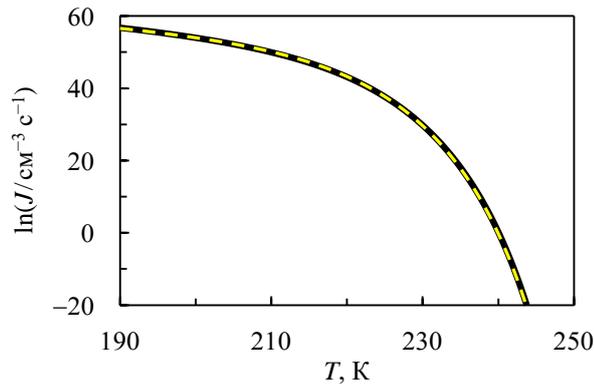


Рис. 4.6. Скорость гомогенной нуклеации в зависимости от температуры при фазовом переходе переохлажденная вода–лед. Сплошная черная линия – расчетные данные, полученные с помощью эмпирического уравнения (4.33); пунктирная желтая линия – расчетные данные, полученные в рамках представленной в настоящей работе теории нуклеации с использованием зависимости (4.34).

рисунка видно, что эти расчетные данные прекрасно согласуются между собой. Для воды при расчетах по формулам (4.30) и (4.33) равновесные давления p_{l-v} и p_{s-v} рассчитывались с помощью эмпирических уравнений из работы [390], плотность ρ_l рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [391], а плотность ρ_s рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения, полученного на основе экспериментальных данных из справочника [333].

4.3. Выводы к четвертой главе

1. Разработана новая теория нуклеации. Данная теория основывается на предположении, что критический зародыш новой фазы можно рассматривать как активированный комплекс, который переходит через вершину энергетического барьера. Исходя из этого, теория активированного комплекса была непосредственно использована для моделирования нуклеации. В результате было получено выражение для скорости нуклеации.
2. Проведено сравнение предсказаний разработанной теории нуклеации с предсказаниями КТН и известными экспериментальными данными для гомогенной нуклеации при фазовых переходах пар–жидкость, жидкость–пар и жидкость–кристалл. В результате было установлено, что в случае фазового перехода пар–жидкость предсказательная сила разработанной теории нуклеации не уступает предсказательной силе КТН: в зависимости от температуры с экспериментальными данными лучше согласуется одна из теорий. В случае фазового перехода жидкость–пар разработанная теория нуклеации и КТН являются равноценными, поскольку они приводят к практически идентичным результатам. В случае фазового перехода жидкость–кристалл выражение для скорости нуклеации, полученное в

рамках разработанной теории нуклеации, не содержит такой трудноопределяемой величины, как энергия активации процесса перехода молекулы из жидкости в кристалл, которая присутствует в выражении для скорости нуклеации, полученном в рамках КТН. В выражении для скорости нуклеации, полученном в рамках разработанной теории нуклеации, содержится только одна трудноопределяемая величина – коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и кристаллом. Из сопоставления расчетных данных, полученных в рамках разработанной теории нуклеации, с известными экспериментальными данными по кинетике нуклеации при фазовом переходе переохлажденная вода–лед определена зависимость коэффициента поверхностного натяжения между переохлажденной водой и льдом от температуры.

ГЛАВА 5. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

5.1. Кинетическая модель роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ

Пусть имеется система вода–гидратообразующий газ, которая находится при неизменной температуре T и неизменном давлении газа p , способствующем гидратообразованию ($p > p_{w-h-g}$, где p_{w-h-g} – давление гидратообразующего газа при равновесии жидкая вода–гидрат–газ). В такой системе рассмотрим процесс роста пленки газового гидрата постоянной толщины δ вдоль поверхности раздела вода–газ (рис. 5.1). Данный процесс происходит за счет того, что на движущемся фронте пленки газового гидрата идет химическая реакция (1.53): $G + nH_2O(ж.) \rightleftharpoons G \cdot nH_2O$, где скорость прямой реакции образования газового гидрата выше скорости обратной реакции диссоциации газового гидрата. Здесь через G обозначена молекула газа, а n – гидратное число. Тепло, которое выделяется в процессе роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ в результате реакции (1.53), быстро рассеивается [247]. Поэтому будем считать, что эта реакция идет на движущемся фронте пленки газового гидрата при постоянной температуре T .

В рамках формальной химической кинетики было показано [225], что скорость реакции (1.53) в общем случае задается выражением (1.54). Из этого выражения следует, что скорость изменения количества молей газового гидрата в рассматриваемом случае задается как

$$r_h = \frac{dn_h}{Sdt} = k(c^{(f)} - c_{eq}), \quad (5.1)$$

где n_h – количество молей газового гидрата; S – площадь поверхности движущегося фронта пленки газового гидрата; t – время; k – константа скорости реакции образования газового гидрата на поверхности раздела раствор газа в воде–гидрат; $c^{(f)}$ – молярная концентрация растворенного в воде газа у движущегося фронта пленки газового гидрата; $c_{eq} = c_{eq}(p_{w-h-g}, T)$ –

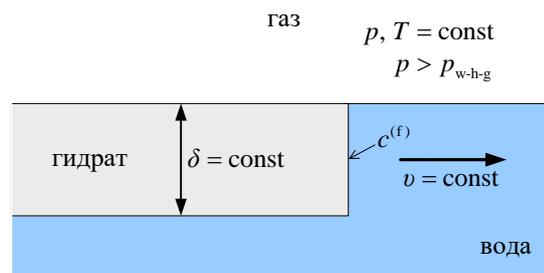


Рис. 5.1. Схематическое изображение процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ.

молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–гидрат–газ. Константа скорости реакции k в выражении (5.1) зависит только от типа гидратообразующего газа и от температуры, причем температурная зависимость данной величины подчиняется уравнению Аррениуса.

С другой стороны, в ходе процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ выполняется следующее балансовое соотношение для количества газового гидрата:

$$r_h = \frac{\rho_h}{M_h} v, \quad (5.2)$$

где ρ_h – массовая плотность газового гидрата; M_h – молярная масса газового гидрата; v – скорость роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ. Из выражений (5.1) и (5.2) следует, что

$$v = \frac{M_h k (c^{(f)} - c_{eq})}{\rho_h}. \quad (5.3)$$

Величину $c^{(f)}$ можно найти, приняв во внимание следующее соотношение [54, 392]:

$$j^{(f)} = \beta (c_s - c^{(f)}), \quad (5.4)$$

где $j^{(f)}$ – величина плотности молярного потока газа в воде у поверхности движущегося фронта пленки газового гидрата; β – коэффициент массоотдачи газа через поверхность движущегося фронта пленки газового гидрата; $c_s = c_s(p, T)$ – молярная концентрация растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–газ. Из выражения (1.54) следует, что при протекании реакции (1.53) скорость изменения количества молей газа r_g связана со скоростью r_h соотношением

$$r_g = \frac{dn_g}{Sdt} = -r_h, \quad (5.5)$$

где n_g – количество молей газа. Молекулы газа, которые оказываются у поверхности движущегося фронта пленки газового гидрата, переходят в структуру газового гидрата. Это дает основание записать выражение вида

$$j^{(f)} = |r_g|. \quad (5.6)$$

Принимая во внимание выражения (5.1), (5.4) и (5.5), из выражения (5.6) следует, что

$$c^{(f)} = \frac{kc_{eq} + \beta c_s}{k + \beta}. \quad (5.7)$$

Подставляя выражение (5.7) в выражение (5.3), получим следующее выражение для скорости v :

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} \frac{M_h (c_s - c_{eq})}{\rho_h}. \quad (5.8)$$

Перепишем выражение (5.8) в виде

$$v = \frac{M_h k^* \Delta c}{\rho_h}, \quad (5.9)$$

где

$$k^* = \frac{k\beta}{k + \beta}, \quad (5.10)$$

$$\Delta c = c_s - c_{eq}. \quad (5.11)$$

Здесь Δc – движущая сила процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ (см. рис. 1.9(б)). Примечательно, что можно провести аналогию между выражением (5.9) и законом Ома в интегральной форме, если представить величину k^* как

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}, \quad (5.12)$$

где $1/k$ – это кинетическое сопротивление, а $1/\beta$ – это диффузионное сопротивление.

Выражения (5.7) и (5.9) описывают процесс роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ в общем случае, когда он протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Из выражения (5.7) следует, что в диффузионно-кинетическом режиме значение величины $c^{(f)}$ варьируется в диапазоне от c_{eq} до c_s в зависимости от значений величин k и β . В диффузионно-кинетическом режиме на скорость v влияют как внутренняя кинетика процесса образования газового гидрата, которая характеризуется величиной k , так и интенсивность массопереноса растворенного в воде газа к движущемуся фронту пленки газового гидрата, которая характеризуется величиной β . Далее рассмотрим два предельных случая, когда одна из величин k или β намного больше другой.

При условии $\beta \gg k$ диффузионное сопротивление $1/\beta$ будет намного меньше, чем кинетическое сопротивление $1/k$. Поэтому при условии $\beta \gg k$ процесс роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ будет протекать в кинетическом режиме. Из выражения (5.7) следует, что в кинетическом режиме $c^{(f)} = c_s$. В кинетическом режиме скорость v лимитируется только скоростью реакции (1.53), идущей на движущемся фронте пленки газового гидрата. Из условия $\beta \gg k$ следует, что $k^* = k$, и поэтому выражение (5.9) запишется как

$$v = \frac{M_h k \Delta c}{\rho_h}. \quad (5.13)$$

Из выражения (5.13) следует, что в кинетическом режиме скорость v линейно зависит от движущей силы Δc и не зависит от геометрии поверхности раздела вода–газ.

При условии $k \gg \beta$ кинетическое сопротивление $1/k$ будет намного меньше, чем диффузионное сопротивление $1/\beta$. Поэтому при условии $k \gg \beta$ процесс роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ будет протекать в диффузионном режиме. Из выражения (5.7) следует, что в диффузионном режиме $c^{(f)} = c_{\text{eq}}$. В диффузионном режиме скорость v лимитируется только интенсивностью массопереноса растворенного в воде газа к движущемуся фронту пленки газового гидрата. Из условия $k \gg \beta$ следует, что $k^* = \beta$, и поэтому выражение (5.9) запишется как

$$v = \frac{M_h \beta \Delta c}{\rho_h}. \quad (5.14)$$

Выражение (5.14) требует дальнейших преобразований.

Величину β можно представить следующим образом [54, 392]:

$$\beta = \frac{D \text{Sh}}{\delta}, \quad (5.15)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии газа в воде; Sh – число Шервуда.

Экспериментально установлено, что пленка газового гидрата растет вдоль поверхности раздела вода–газ с постоянной скоростью ($v = \text{const}$). Данный факт свидетельствует о том, что течение вблизи пленки газового гидрата является устоявшимся. Кроме того, в процессе роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ число Рейнольдса $\text{Re} = v\delta/\nu \sim 10^{-3} - 10^{-1}$, где ν – кинематическая вязкость воды. Это означает, что течение вблизи пленки газового гидрата является ламинарным. Устоявшееся и ламинарное течение вблизи пленки газового гидрата позволяет заключить [54, 313], что число Шервуда при ее росте вдоль поверхности раздела вода–газ является некоторой константой. Обозначим эту константу через A :

$$\text{Sh} = A. \quad (5.16)$$

Константа A может зависеть только от геометрии поверхности раздела вода–газ.

Толщина пленки гидрата метана при различных термобарических условиях была экспериментально определена в работе [232]. На рис. 5.2 эти экспериментальные данные представлены в координатах δ и $1/\Delta c$. Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 5.2, показывает, что толщина пленки гидрата метана не зависит от температуры, но при этом она прямо пропорционально зависит от величины $1/\Delta c$:

$$\delta = \frac{B}{\Delta c}, \quad (5.17)$$

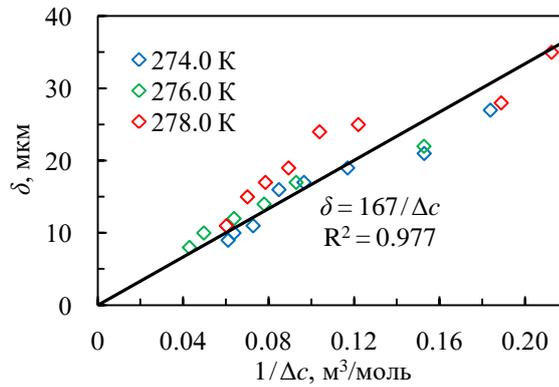


Рис. 5.2. Зависимость толщины пленки гидрата метана от обратной величины концентрационной движущей силы при различных температурах. Символы – экспериментальные данные из работы [232]; сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных, полученная по методу наименьших квадратов.

где $B = 167 \pm 6$ мкм моль m^{-3} . Естественно предположить, что линейная зависимость толщины δ от величины $1/\Delta c$ будет наблюдаться для всех видов газовых гидратов, а не только для гидрата метана. Таким образом, можно считать, что выражение (5.17) носит универсальный характер, а коэффициент B в нем зависит только от вида газового гидрата.

Учитывая выражения (5.15)–(5.17), запишем выражение (5.14) в окончательном виде

$$v = \frac{M_h D A \Delta c^2}{\rho_h B}. \quad (5.18)$$

Из выражения (5.18) следует, что в диффузионном режиме скорость v имеет квадратичную зависимость от движущей силы Δc . Кроме того, из выражения (5.18) следует, что в диффузионном режиме скорость v может зависеть от геометрии поверхности раздела вода–газ за счет присутствия в этом выражении константы A . Также в диффузионном режиме скорость v будет лишь слабо зависеть от температуры, поскольку величины, входящие в выражение (5.18), слабо зависят или вовсе не зависят от температуры.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. В работах [215, 233, 240] при различных термобарических условиях были определены скорости роста пленки гидрата метана вдоль поверхности раздела вода–метан. При этом в работах [233, 240] объектом исследования была плоская поверхность воды, а в работе [215] объектом исследования были капли воды размером 0.25–2.5 мм, находящиеся на твердой подложке. Экспериментальные данные из работ [215, 233, 240] в координатах v и Δc представлены на рис. 5.3. Из данного рисунка видно, что кинетические закономерности процесса роста пленки газового гидрата на плоской поверхности воды совпадают с кинетическими закономерностями процесса роста пленки газового гидрата на каплях воды, находящихся на твердой подложке – эти процессы описываются одним и тем же уравнением. Также из рис. 5.3 видно, что скорость v слабо зависит от температуры, а

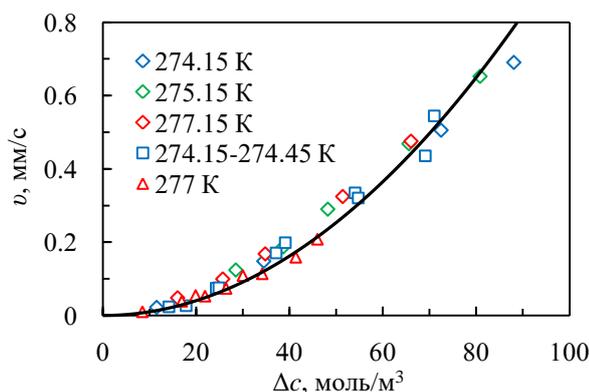


Рис. 5.3. Зависимость скорости процесса роста пленки гидрата метана вдоль поверхности раздела вода–метан от концентрационной движущей силы при различных температурах в случае, когда этот процесс идет на плоской поверхности воды и на каплях воды, находящихся на твердой подложке. Символы в виде ромбов – экспериментальные данные из работы [233], полученные на плоской поверхности воды; символы в виде квадратов – экспериментальные данные из работы [240], полученные на плоской поверхности воды; символы в виде треугольников – экспериментальные данные из работы [215], полученные на каплях воды, находящихся на твердой подложке; сплошная линия – расчетные данные, полученные по формуле (5.18) при $T = 275.65$ К, $A = 135$ и $B = 167$ мкм моль m^{-3} .

зависимость v от Δc нелинейная. Более того, анализ показывает, что зависимость v от Δc является квадратичной. Таким образом, экспериментальные данные из работ [215, 233, 240] свидетельствуют о том, что процессы роста пленки газового гидрата на плоской поверхности воды и на каплях воды, находящихся на твердой подложке, протекают в диффузионном режиме.

Скорость роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ в диффузионном режиме задается с помощью выражения (5.18). Из сравнения расчетных данных, полученных по формуле (5.18), с экспериментальными данными можно определить константу A , если известен коэффициент B . Для гидрата метана, как было определено выше, $B = 167$ мкм моль m^{-3} . Поэтому из сравнения расчетных данных для гидрата метана, полученных по формуле (5.18) при этом значении коэффициента B , с экспериментальными данными из работ [215, 233, 240] было установлено, что $A = 135 \pm 3$. Именно при таком значении константы A расчетные и экспериментальные данные наилучшим образом согласуются между собой (рис. 5.3). Важно отметить, что найденное значение константы A является универсальным для всех видов газовых гидратов, которые распространяются в виде пленки на плоской поверхности воды и на каплях воды, находящихся на твердой подложке.

В работе [235] при различных термобарических условиях были определены скорости роста пленок различных видов газовых гидратов на газовых пузырьках, взвешенных в воде. На рис. 5.4 представлены экспериментальные данные из работы [235] для гидрата метана в координатах v и Δc . Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 5.4, показывает, что скорость v слабо зависит от температуры, а зависимость v от Δc

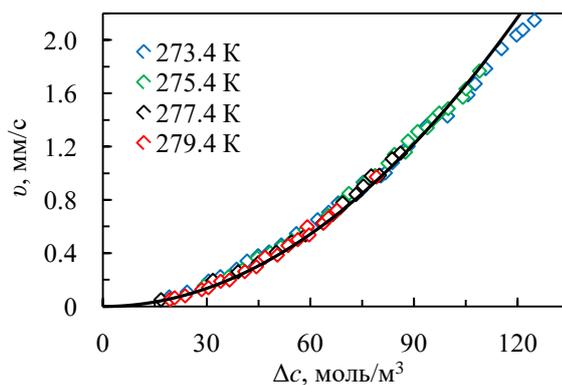


Рис. 5.4. Зависимость скорости процесса роста пленки гидрата метана вдоль поверхности раздела вода–метан от концентрационной движущей силы при различных температурах в случае, когда этот процесс идет на пузырьках метана, взвешенных в воде. Символы – экспериментальные данные из работы [235]; сплошная линия – расчетные данные, полученные по формуле (5.18) при $T = 276.4$ К, $A = 196$ и $B = 167$ мкм моль м⁻³.

квадратичная. Поэтому экспериментальные данные из работы [235] свидетельствуют о том, что процесс роста пленки газового гидрата на взвешенных в воде пузырьках газа также протекает в диффузионном режиме. Из сравнения расчетных данных для гидрата метана, полученных по формуле (5.18) при $B = 167$ мкм моль м⁻³, с экспериментальными данными для гидрата метана из работы [235] было установлено, что наилучшего согласия между собой эти данные достигают при $A = 196 \pm 1$ (рис. 5.4). Найденное значение константы A является универсальным для всех видов газовых гидратов, которые распространялись в виде пленки на газовых пузырьках, взвешенных в воде, в работе [235]. Это связано с тем, что в этой работе экспериментальные условия для всех видов газовых гидратов были идентичными. При других экспериментальных условиях (при другой геометрии пузырьков газа, взвешенных в воде) значение константы A может быть другим.

Из сравнения расчетных данных, полученных по формуле (5.18), с экспериментальными данными можно определить коэффициент B , если известна константа A . Зная коэффициент B , можно с помощью выражения (5.17) определить толщину пленки газового гидрата при заданной движущей силе Δc . На рис. 5.5 представлены экспериментальные данные из работы [235] для гидрата диоксида углерода в координатах v и Δc . Анализ этих экспериментальных данных подтверждает, что процесс роста пленки газового гидрата на взвешенных в воде пузырьках газа протекает в диффузионном режиме, а значит, кинетика этого процесса описывается с помощью выражения (5.18). Из сравнения расчетных данных для гидрата диоксида углерода, полученных по формуле (5.18) при $A = 196$, с экспериментальными данными для гидрата диоксида углерода из работы [235] было установлено, что наилучшего согласия между собой эти данные достигают при $B = 5.11 \pm 0.05$ мм моль м⁻³ (рис. 5.5). Принимая во внимание значения коэффициента B для гидрата метана и гидрата диоксида

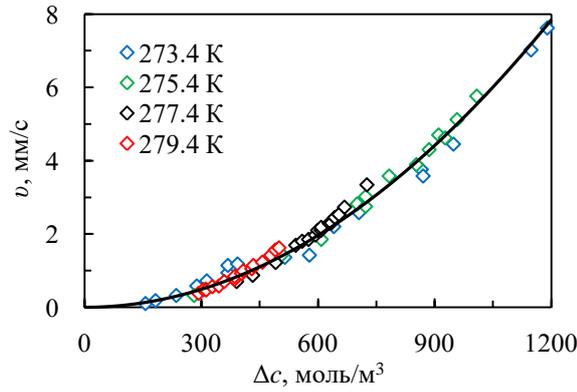


Рис. 5.5. Зависимость скорости процесса роста пленки гидрата диоксида углерода вдоль поверхности раздела вода–диоксид углерода от концентрационной движущей силы при различных температурах в случае, когда этот процесс идет на пузырьках диоксида углерода, взвешенных в воде. Символы – экспериментальные данные из работы [235]; сплошная линия – расчетные данные, полученные по формуле (5.18) при $T = 276.4$ К, $A = 196$ и $B = 5.11$ мм моль м^{-3} .

углерода и учитывая, что характерное значение движущей силы Δc для гидрата диоксида углерода в 10 раз больше, чем характерное значение движущей силы Δc для гидрата метана, из выражения (5.17) следует, что характерная толщина пленки гидрата диоксида углерода будет в 3 раза больше, чем характерная толщина пленки гидрата метана.

При расчете экспериментальных значений движущей силы Δc , представленных на рис. 5.2–5.5, использовалось выражение (5.11). В этом выражении величины c_s и c_{eq} находились из соотношений

$$c_s = \frac{\rho_w x_s}{M_w}, \quad (5.19)$$

$$c_{eq} = \frac{\rho_w x_{eq}}{M_w}, \quad (5.20)$$

где $x_s = x_s(p, T)$ – мольная доля растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–газ; $x_{eq} = x_{eq}(p_{w-h-g}, T)$ – мольная доля растворенного в воде газа при равновесии жидкая вода–гидрат–газ; ρ_w – массовая плотность жидкой воды; M_w – молярная масса воды. Величины x_s и x_{eq} рассчитывались с помощью уравнения Кричевского–Казарновского:

$$x_s = \frac{f}{H} \exp\left(-\frac{v_g^\infty (p - p_{l-v})}{RT}\right), \quad (5.21)$$

$$x_{eq} = \frac{f_{eq}}{H} \exp\left(-\frac{v_g^\infty (p_{w-h-g} - p_{l-v})}{RT}\right), \quad (5.22)$$

где f – летучесть газа при температуре T и давлении p ; f_{eq} – летучесть газа при температуре

T и давлении p_{w-h-g} ; H – константа Генри; v_g^∞ – парциальный молярный объем растворенного в жидкости газа при бесконечном разведении; p_{l-v} – давление равновесия жидкость–пар; R – универсальная газовая постоянная. Летучести f и f_{eq} рассчитывались с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона. Константа Генри H для системы метан–вода рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [354], а для системы диоксид углерода–вода она рассчитывалась с помощью эмпирического уравнения из работы [393]. Молярный объем v_g^∞ для системы метан–вода рассчитывался с помощью эмпирического уравнения из работы [355], а для системы диоксид углерода–вода значение этой величины бралось из работы [394]. Равновесное давление p_{w-h-g} для метана рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [395], а для диоксида углерода оно рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [396]. Равновесное давление p_{l-v} для воды рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [320], а значения плотности ρ_w брались из справочника [333]. При расчете по формуле (5.18) коэффициент диффузии D для системы метан–вода рассчитывался с помощью эмпирического уравнения (3.63), а для системы диоксид углерода–вода он рассчитывался с помощью эмпирического уравнения из работы [397]. Также при расчете по формуле (5.18) принималось, что для гидрата метана $M_h = 124.13$ г/моль ($n = 6.0$) [398] и $\rho_h = 0.91$ г/см³ [209], а для гидрата диоксида углерода $M_h = 157.51$ г/моль ($n = 6.3$) [399] и $\rho_h = 1.14$ г/см³ [399].

5.2. Упрощенная кинетическая модель образования газового гидрата из льда при постоянном давлении газа

Далее по отдельности рассмотрим три случая образования газового гидрата из льда: образование газового гидрата из сферической частицы льда, образование газового гидрата из плоского слоя льда и образование газового гидрата из льда цилиндрической формы.

Образование газового гидрата из сферической частицы льда. Рассмотрим сферическую частицу льда с начальным радиусом R_0 (рис. 5.6(a)). Будем считать, что данная частица льда находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменных термобарических условиях, которые способствуют образованию газового гидрата. В процессе образования газового гидрата текущий радиус ледяного ядра R_l будет уменьшаться, а толщина слоя газового гидрата будет увеличиваться. Установлено, что в ходе процесса образования газового гидрата из льда слой газового гидрата растет как в сторону ледяной фазы, так и в сторону газовой фазы [254, 255, 400, 401]. Однако можно показать, что рост слоя газового гидрата в сторону газовой фазы

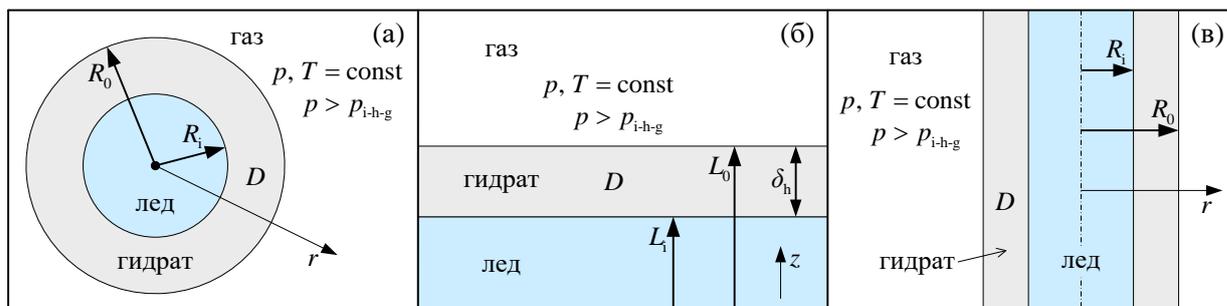


Рис. 5.6. Геометрия задачи об образовании газового гидрата из сферической частицы льда (а), плоского слоя льда (б) и льда цилиндрической формы (в) при постоянном давлении газа.

является незначительным в ходе этого процесса (например, при полном переходе льда в структуру газового гидрата радиус R_0 увеличивается только на 5% в случае образования гидрата метана и только на 4% в случае образования гидрата диоксида углерода) [258, 259]. Поэтому для простоты примем, что внешний радиус слоя газового гидрата остается неизменным и совпадает с радиусом R_0 в ходе всего процесса образования газового гидрата из сферической частицы льда.

Процесс образования газового гидрата из льда является экзотермическим. Однако экспериментально установлено, что скорость этого процесса очень мала. Благодаря этому факту можно считать, что температура в слое газового гидрата является неизменной и равной температуре окружающей среды. Поэтому для установления кинетики образования газового гидрата из льда необходимо решать только диффузионную задачу в образующемся слое газового гидрата. Уравнение диффузии для газа в слое газового гидрата в случае образования газового гидрата из сферической частицы льда запишется следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (5.23)$$

где c – молярная концентрация газа в слое газового гидрата; D – коэффициент диффузии газа в слое газового гидрата; r – радиальная координата в сферической системе координат.

В начальный момент времени слой газового гидрата отсутствует. Поэтому начальное условие запишется как

$$c|_{t=0} = 0. \quad (5.24)$$

Молярная концентрация газа на поверхности рассматриваемой частицы определяется из уравнения состояния газа при текущих термобарических условиях. Поэтому внешнее граничное условие запишется в виде

$$c|_{r=R_0} = \frac{P}{ZRT}, \quad (5.25)$$

где Z – фактор сжимаемости газа при температуре T и давлении p . Следует отметить, что задание внешнего граничного условия в виде выражения (5.25) характерно для моделей сжимающегося ядра [131, 402], к числу которых относится и модель образования газового гидрата из сферической частицы льда.

На поверхности контакта лед–гидрат идет химическая реакция (1.57): $G + nH_2O(тв.) \rightleftharpoons G \cdot nH_2O$, где скорость прямой реакции образования газового гидрата выше скорости обратной реакции диссоциации газового гидрата. Однако в работе [259] было показано, что кинетика этой химической реакции не влияет на кинетику образования газового гидрата из льда: кинетика образования газового гидрата из льда лимитируется только скоростью диффузии газа через слой газового гидрата. Следует отметить, что данный факт роднит процесс образования газового гидрата из льда с процессом роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ, рассмотренным в предыдущем разделе. Из общей теории массопереноса хорошо известно, что если кинетика какого-либо процесса лимитируется только скоростью диффузии вещества, которое принимает участие в химической реакции на некоторой поверхности, то концентрация этого вещества на данной поверхности равна равновесной концентрации [54]. В случае образования газового гидрата из льда равновесная молярная концентрация газа определяется из уравнения состояния газа при равновесных термобарических условиях. Таким образом, внутреннее граничное условие запишется как

$$c|_{r=R_i} = \frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq} RT}, \quad (5.26)$$

где p_{i-h-g} – давление гидратообразующего газа при равновесии лед–гидрат–газ; Z_{eq} – фактор сжимаемости газа при температуре T и давлении p_{i-h-g} .

Движение поверхности контакта лед–гидрат происходит за счет того, что на этой поверхности идет реакция (1.57). При этом в рассматриваемом случае на поверхности контакта лед–гидрат выполняется балансовое соотношение для количества газового гидрата вида

$$\frac{dn_h}{Sdt} = -\frac{\rho_h}{M_h} \frac{dR_i}{dt}, \quad (5.27)$$

где S – площадь поверхности контакта лед–гидрат. Кроме того, в рассматриваемом случае на поверхности контакта лед–гидрат выполняется балансовое соотношение для количества газа вида

$$j|_{r=R_i} = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = -\frac{dn_g}{Sdt}, \quad (5.28)$$

где j – величина плотности молярного потока газа в слое газового гидрата. Выражение (5.28) означает, что молекулы газа, которые достигают поверхности контакта лед–гидрат, включаются

в структуру газового гидрата в результате реакции (1.57). Из уравнения реакции (1.57) следует, что

$$\frac{dn_h}{Sdt} = -\frac{dn_g}{Sdt}. \quad (5.29)$$

Из выражений (5.27)–(5.29) следует следующее уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат:

$$\frac{dR_i}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_i}. \quad (5.30)$$

Начальное условие для уравнения движения (5.30) запишется как

$$R_i|_{t=0} = R_0. \quad (5.31)$$

Система уравнений (5.23)–(5.26), (5.30) и (5.31) описывает образование газового гидрата из сферической частицы льда. Данную систему уравнений можно существенно упростить, приняв во внимание, что в случае образования газового гидрата из льда справедливо квазистационарное приближение [256, 258, 259]. В квазистационарном приближении можно считать, что в уравнении диффузии $\partial c / \partial t = 0$. Таким образом, в рамках квазистационарного приближения уравнение диффузии (5.23) запишется следующим образом:

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0. \quad (5.32)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.32) с граничными условиями (5.25) и (5.26) является функция вида

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} + \frac{\delta_{form}}{\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0}} \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{r} \right), \quad (5.33)$$

где

$$\delta_{form} = \frac{P}{ZRT} - \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT}. \quad (5.34)$$

Величина δ_{form} является движущей силой процесса образования газового гидрата из льда.

Подставляя выражение (5.33) в выражение (5.30), получим уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат вида

$$\frac{dR_i}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{form}}{R_i^2 \left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_0} \right)}. \quad (5.35)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.35) с начальным условием (5.31) приводит к следующему уравнению:

$$1 - 3\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^3 = \frac{6D\delta_{\text{form}}M_h t}{R_0^2 \rho_h}. \quad (5.36)$$

Уравнение (5.36) описывает кинетику образования газового гидрата из сферической частицы льда.

С практической точки зрения кинетику образования газового гидрата из льда удобно описывать с помощью такой величины, как степень гидратообразования α . Данная величина численно равна массовой доле льда, перешедшего в структуру газового гидрата:

$$\alpha = 1 - \frac{m_i}{m_{i0}}, \quad (5.37)$$

где m_i и m_{i0} – текущая и начальная массы льда соответственно. Легко показать, что в случае образования газового гидрата из сферической частицы льда

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^3. \quad (5.38)$$

С учетом выражения (5.38) уравнение (5.36) запишется в виде

$$3 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{2/3} = \frac{6D\delta_{\text{form}}M_h t}{R_0^2 \rho_h}. \quad (5.39)$$

Уравнение (5.39), так же как и уравнение (5.36), описывает кинетику образования газового гидрата из сферической частицы льда. Следует отметить, что уравнение (5.39) совпадает по виду с кинетическим уравнением, которое было предложено использовать в работе [252]. Однако в отличие от кинетического уравнения, предложенного в работе [252], в уравнении (5.39) явно учитывается движущая сила процесса образования газового гидрата из льда.

Образование газового гидрата из плоского слоя льда. Рассмотрим плоский слой льда с начальной толщиной L_0 (рис. 5.6(б)). Будем считать, что данный слой льда находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменных термобарических условиях, способствующих образованию газового гидрата. В процессе образования газового гидрата текущая толщина слоя льда L_1 будет уменьшаться, а толщина слоя газового гидрата δ_h будет увеличиваться. Будем считать, что слой газового гидрата растет только в сторону ледяной фазы в ходе всего процесса образования газового гидрата из плоского слоя льда – ростом слоя газового гидрата в сторону газовой фазы пренебрежем.

По аналогии со случаем образования газового гидрата из сферической частицы льда можно показать, что в случае образования газового гидрата из плоского слоя льда будут справедливы следующие уравнения:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (5.40)$$

$$c|_{z=0} = 0, \quad (5.41)$$

$$c|_{z=L_0} = \frac{P}{ZRT}, \quad (5.42)$$

$$c|_{z=L_1} = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq} RT}, \quad (5.43)$$

$$\frac{dL_1}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=L_1}, \quad (5.44)$$

$$L_1|_{t=0} = L_0. \quad (5.45)$$

Здесь z – декартова координата.

Система уравнений (5.40)–(5.45) описывает образование газового гидрата из плоского слоя льда. В рамках квазистационарного приближения, когда можно считать, что $\partial c/\partial t = 0$, уравнение диффузии (5.40) запишется как

$$\frac{d^2 c}{dz^2} = 0. \quad (5.46)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.46) с граничными условиями (5.42) и (5.43) является следующая функция:

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq} RT} + \frac{\delta_{form} (z - L_1)}{L_0 - L_1}. \quad (5.47)$$

Подставляя выражение (5.47) в выражение (5.44), получим уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат вида

$$\frac{dL_1}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{form}}{L_0 - L_1}. \quad (5.48)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.48) с начальным условием (5.45) приводит к следующему выражению для толщины слоя газового гидрата $\delta_h = L_0 - L_1$:

$$\delta_h = \sqrt{2D \frac{M_h}{\rho_h} \delta_{form} t}. \quad (5.49)$$

Выражение (5.49) описывает кинетику образования газового гидрата из плоского слоя льда.

В случае образования газового гидрата из плоского слоя льда величина α задается как

$$\alpha = 1 - \frac{L_1}{L_0} = \frac{\delta_h}{L_0}. \quad (5.50)$$

С учетом выражения (5.49) выражение (5.50) запишется следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \sqrt{2D \frac{M_h}{\rho_h} \delta_{form} t}. \quad (5.51)$$

Выражение (5.51) также описывает кинетику образования газового гидрата из плоского слоя

льда.

Образование газового гидрата из льда цилиндрической формы. Рассмотрим образец льда цилиндрической формы с начальным радиусом R_0 (рис. 5.6(в)). Будем считать, что данный образец льда находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменных термобарических условиях, которые способствуют образованию газового гидрата. В процессе образования газового гидрата текущий радиус ледяного цилиндра R_i будет уменьшаться, а толщина слоя газового гидрата будет увеличиваться. Будем считать, что слой газового гидрата растет только в сторону ледяной фазы в ходе всего процесса образования газового гидрата из льда цилиндрической формы.

Уравнение диффузии для газа в слое газового гидрата в случае образования газового гидрата из льда цилиндрической формы запишется как

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (5.52)$$

где r – радиальная координата в цилиндрической системе координат. Можно показать, что в случае образования газового гидрата из льда цилиндрической формы начальное условие совпадает с выражением (5.24), внешнее граничное условие совпадает с выражением (5.25), внутреннее граничное условие совпадает с выражением (5.26), уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат совпадает с выражением (5.30) и начальное условие для этого уравнения движения совпадает с выражением (5.31).

Система уравнений, состоящая из уравнения диффузии (5.52) и уравнений (5.24)–(5.26), (5.30) и (5.31), описывает образование газового гидрата из льда цилиндрической формы. Уравнение диффузии (5.52) в рамках квазистационарного приближения запишется в виде

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0. \quad (5.53)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.53) с граничными условиями (5.25) и (5.26) является функция вида

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq} RT} + \frac{\delta_{form}}{\ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right)} \ln\left(\frac{r}{R_i}\right). \quad (5.54)$$

Подставляя выражение (5.54) в выражение (5.30), получим следующее уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат:

$$\frac{dR_i}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{form}}{R_i \ln\left(\frac{R_0}{R_i}\right)}. \quad (5.55)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.55) с начальным условием (5.31) приводит к

уравнению вида

$$1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2 + 2 \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2 \ln\left(\frac{R_i}{R_0}\right) = \frac{4D\delta_{\text{form}}M_h t}{R_0^2 \rho_h}. \quad (5.56)$$

Уравнение (5.56) описывает кинетику образования газового гидрата из льда цилиндрической формы.

В случае образования газового гидрата из льда цилиндрической формы величина α задается следующим образом:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2. \quad (5.57)$$

С учетом выражения (5.57) уравнение (5.56) запишется как

$$\alpha + 2(1 - \alpha) \ln(\sqrt{1 - \alpha}) = \frac{4D\delta_{\text{form}}M_h t}{R_0^2 \rho_h}. \quad (5.58)$$

Уравнение (5.58) также описывает кинетику образования газового гидрата из льда цилиндрической формы.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. Запишем уравнение (5.39) в следующем виде:

$$3 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{2/3} = kt, \quad (5.59)$$

где

$$k = \frac{6D\delta_{\text{form}}M_h}{R_0^2 \rho_h}. \quad (5.60)$$

Из уравнения (5.59) следует, что в рамках представленной модели образования газового гидрата из сферической частицы льда значение функции $3 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{2/3}$ линейно увеличивается со временем. Уравнение (5.59) можно использовать для описания кинетики образования газового гидрата из ледяного порошка, то есть для описания кинетики образования газового гидрата из большой совокупности соприкасающихся частиц льда, форма которых близка к сферической. В этом случае следует считать, что радиус R_0 – это характерный средний радиус частиц льда, составляющих порошок. Кроме того, в этом случае следует учитывать, что уравнение (5.59) описывает кинетику образования газового гидрата из ледяного порошка лишь до определенного значения величины α . Это связано с тем, что в ходе процесса образования газового гидрата из ледяного порошка отдельные частицы спекаются между собой вследствие роста слоя газового гидрата в сторону газовой фазы. С течением времени спекание частиц будет усиливаться, и вместо отдельных частиц будет появляться монолитный пористый образец. Конкретное значение величины α , до которого можно использовать уравнение (5.59) в случае образования газового гидрата из ледяного порошка, зависит от формы и размера частиц.

В работе [255] приведены экспериментальные данные по кинетике образования гидрата метана из ледяного порошка со средним радиусом частиц 26 мкм, полученные при различных температурах и давлении метана 6.0 МПа. В работе [264] приведены экспериментальные данные по кинетике образования гидрата диоксида углерода из ледяного порошка со средним радиусом частиц 26 мкм, полученные при различных температурах и различных давлениях диоксида углерода. В работах [255, 264] экспериментальные данные приведены в виде зависимостей значений величины α от времени. На рис. 5.7 эти экспериментальные данные показаны в виде зависимостей значений функции $3 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{2/3}$ от времени. Также на этом рисунке показаны линейные аппроксимации экспериментальных данных, полученные по методу наименьших квадратов. Из рис. 5.7 видно, что все экспериментальные данные прекрасно описываются линейными зависимостями – значение линейного коэффициента корреляции Пирсона не менее 0.994 для каждого набора данных. Данный факт свидетельствует о том, что представленная в настоящей работе кинетическая модель образования газового гидрата из льда является верной.

Из уравнения (5.59) следует, что в координатах $3 - 2\alpha - 3(1 - \alpha)^{2/3}$ и t коэффициент k является угловым коэффициентом прямой. В таблице 5.1 приведены значения коэффициента k для прямых, которые показаны на рис. 5.7. Также в этой таблице приведены значения коэффициента диффузии D , рассчитанные с помощью формулы (5.60). Из таблицы 5.1 видно, что расчетные значения коэффициента диффузии D имеют порядок 10^{-17} – 10^{-16} м²/с для метана и порядок 10^{-16} – 10^{-15} м²/с для диоксида углерода. Такие порядки значений характерны для коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате [403–407]. Поэтому приведенные в таблице 5.1 значения коэффициента диффузии D – это значения коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате. Таким образом, расчетные значения

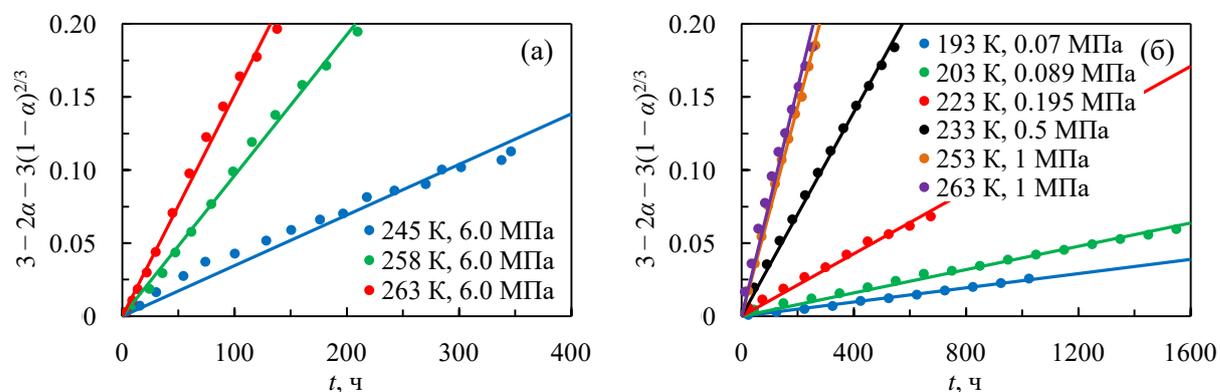


Рис. 5.7. Кинетика образования гидрата метана (а) и гидрата диоксида углерода (б) из ледяного порошка с $R_0 = 26$ мкм при различных термобарических условиях. Символы – экспериментальные данные из работы [255] (а) и работы [264] (б); сплошные линии – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

Таблица 5.1. Экспериментальные и расчетные параметры при образовании газового гидрата из ледяного порошка.

Ссылка	Газ	T , К	p , МПа	k , 1/ч	D , м ² /с
[255]	CH ₄	245	6.0	$34.63 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-17}$
		258	6.0	$96.23 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-17}$
		263	6.0	$151.25 \cdot 10^{-5}$	$14.1 \cdot 10^{-17}$
[264]	CO ₂	193	0.07	$2.43 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-16}$
		203	0.089	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-16}$
		223	0.195	$10.68 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-16}$
		233	0.5	$34.85 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-16}$
		253	1	$71.73 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-16}$
		263	1	$78.00 \cdot 10^{-5}$	$14.0 \cdot 10^{-16}$

коэффициента диффузии D указывают на то, что массоперенос молекул газа через слой газового гидрата в ходе процесса образования газового гидрата из льда осуществляется только посредством молекулярной диффузии.

Ранее в работах [254, 400, 408, 409] было экспериментально обнаружено, что на поверхности газового гидрата, который образуется из льда, имеются поры. На основе этого экспериментального факта можно предположить, что газовый гидрат, который образуется из льда, обладает поровой структурой. Поровая структура газового гидрата должна увеличивать интенсивность массопереноса молекул газа через слой газового гидрата в ходе процесса образования газового гидрата из льда. Однако выше на основе анализа значений коэффициента диффузии D было установлено, что такой массоперенос осуществляется только посредством молекулярной диффузии, а массоперенос молекул газа через поры в газовом гидрате отсутствует. Таким образом, в объеме газового гидрата, который образуется из льда, отсутствует поровая структура: поровой структурой может обладать лишь поверхность газового гидрата, образованного из льда. Данное утверждение можно обосновать тем фактом, что газовый гидрат в ходе процесса его образования из льда растет также в сторону газовой фазы. Поэтому поры, которые изначально появляются на поверхности газового гидрата, зарастают в ходе этого процесса.

Зависимость коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате от температуры должна подчиняться уравнению аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5.61)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации молекулярной диффузии

газа в газовом гидрате. Выражение (5.61) можно записать как

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{RT}. \quad (5.62)$$

Из выражения (5.62) следует, что зависимость $\ln D$ от $1/T$ является линейной. На рис. 5.8 показаны данные из таблицы 5.1 в координатах $\ln D$ и $1/T$. Из данного рисунка видно, что в этих координатах данные из таблицы 5.1 прекрасно аппроксимируются линейными зависимостями, полученными по методу наименьших квадратов. Этот факт является еще одним подтверждением того, что значения коэффициента диффузии D , приведенные в таблице 5.1, являются значениями коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате. Анализ данных, представленных на рис. 5.8, показывает, что для метана $\ln(D_0/\text{м}^2 \text{с}^{-1}) = -12.8 \pm 1.3$ и $E = 51.9 \pm 2.8$ кДж/моль, а для диоксида углерода $\ln(D_0/\text{м}^2 \text{с}^{-1}) = -30.0 \pm 1.2$ и $E = 9.8 \pm 2.3$ кДж/моль. Из аналитического вида линейных аппроксимаций данных, показанных на рис. 5.8, следует, что зависимость коэффициента молекулярной диффузии метана в гидрате метана от температуры имеет вид

$$D = \exp\left(-12.8 - \frac{6247}{T}\right), \quad (5.63)$$

а зависимость коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в гидрате диоксида углерода от температуры имеет вид

$$D = \exp\left(-30.0 - \frac{1178}{T}\right). \quad (5.64)$$

В выражениях (5.63) и (5.64) коэффициент диффузии D в $\text{м}^2/\text{с}$, а температура T в К.

Зная температурную зависимость коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате, можно в рамках представленной модели проводить моделирование кинетики образования газового гидрата из льда. В качестве примера на рис. 5.9 приведены результаты

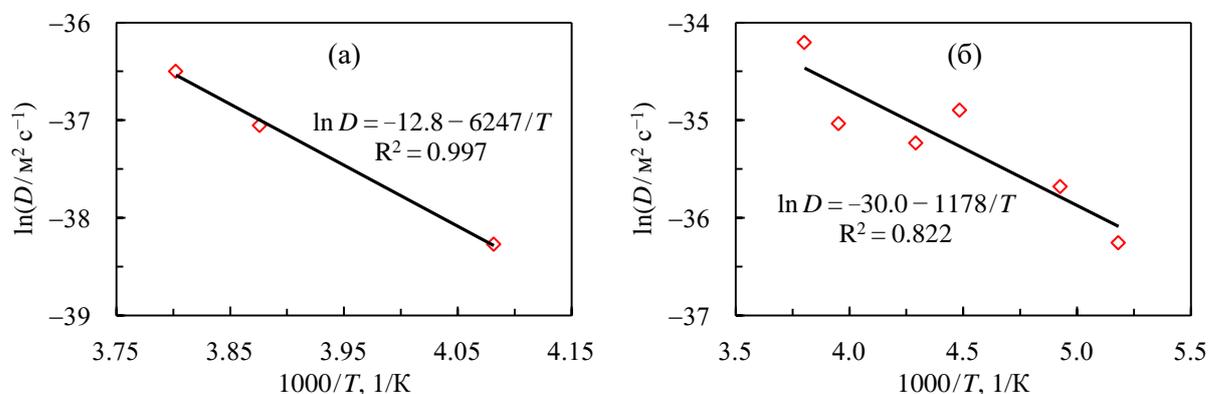


Рис. 5.8. Зависимость $\ln D$ от $1/T$ для метана (а) и для диоксида углерода (б). Символы – данные из таблицы 5.1; сплошные линии – линейные аппроксимации данных из таблицы 5.1.

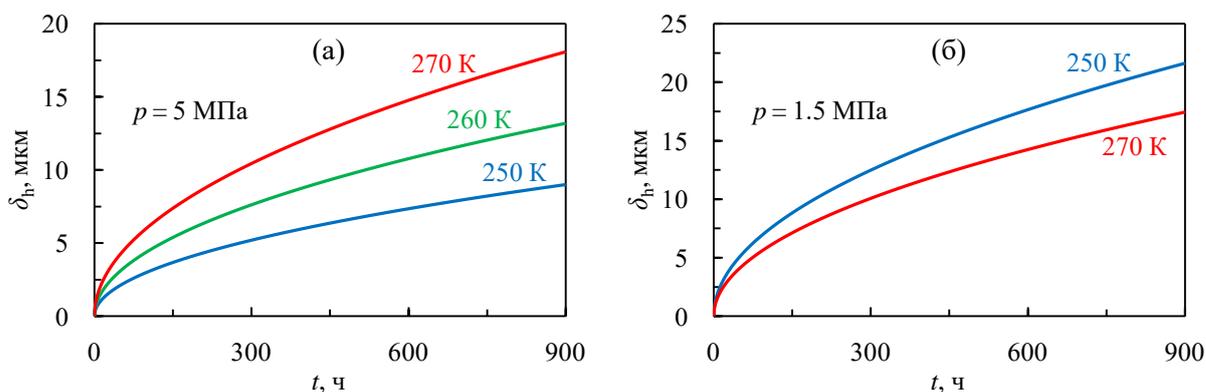


Рис. 5.9. Кинетика образования гидрата метана (а) и гидрата диоксида углерода (б) из плоского слоя льда при фиксированном давлении газа и различных температурах. Сплошные линии – расчетные данные.

моделирования кинетики образования гидрата метана и гидрата диоксида углерода из плоского слоя льда при фиксированном давлении газа и различных температурах. Расчетные данные на рис. 5.9 были получены по формуле (5.49), где значения коэффициента диффузии D рассчитывались по формуле (5.63) для метана и по формуле (5.64) для диоксида углерода. Из рис. 5.9 видно, что при фиксированном давлении газа с увеличением температуры рост гидрата метана из льда ускоряется, тогда как рост гидрата диоксида углерода из льда замедляется. Данное явление можно объяснить в рамках представленной модели, учитывая, что на кинетику образования газового гидрата из льда в этой модели влияют две величины – движущая сила δ_{form} и коэффициент диффузии D . При фиксированном давлении газа с увеличением температуры происходит уменьшение значения движущей силы δ_{form} и увеличение значения коэффициента диффузии D . В случае метана увеличение значения коэффициента диффузии D преобладает над уменьшением значения движущей силы δ_{form} , и поэтому происходит ускорение роста гидрата метана из льда. В случае диоксида углерода уменьшение значения движущей силы δ_{form} преобладает над увеличением значения коэффициента диффузии D , и поэтому происходит замедление роста гидрата диоксида углерода из льда. Проведенный анализ позволяет определить термобарические условия, при которых процесс образования гидрата метана из льда идет наиболее интенсивно: данный процесс идет тем интенсивнее, чем ближе температура к температуре квадрупольной точки и чем выше давление метана. Этот факт следует учитывать при оптимизации процесса получения гидрата метана из льда.

При получении расчетных данных с помощью формул (5.49) и (5.60) принималось, что для гидрата метана $M_h = 124.13$ г/моль ($n = 6.0$) [398] и $\rho_h = 0.91$ г/см³ [209], а для гидрата диоксида углерода $M_h = 157.51$ г/моль ($n = 6.3$) [399] и $\rho_h = 1.14$ г/см³ [399]. Равновесное давление p_{i-h-g} для метана и диоксида углерода рассчитывалось с помощью эмпирических

уравнений из работы [410]. Факторы сжимаемости Z и Z_{eq} для метана и диоксида углерода рассчитывались с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона.

5.3. Кинетическая модель образования газового гидрата из льда, учитывающая падение давления газа

Наибольший практический интерес представляют два случая образования газового гидрата из льда: образование газового гидрата из ледяного порошка и образование газового гидрата из плоского слоя льда. Далее по отдельности рассмотрим два этих случая.

Образование газового гидрата из ледяного порошка. Рассмотрим монодисперсный ледяной порошок, состоящий из одинаковых сферических частиц с начальным радиусом R_0 . Будем считать, что этот ледяной порошок находится в атмосфере гидратообразующего газа при термобарических условиях, способствующих образованию газового гидрата. Примем, что в ходе процесса гидратообразования температура в рассматриваемой системе поддерживается постоянной, а давление газа в газовой фазе p падает исключительно за счет гидратообразования.

С математической точки зрения задача об образовании газового гидрата из монодисперсного ледяного порошка сводится к задаче об образовании газового гидрата из отдельно взятой сферической ледяной частицы порошка (рис. 5.10(a)). В процессе гидратообразования в этой ледяной частице текущий радиус ледяного ядра R_i будет уменьшаться, а толщина слоя газового гидрата будет увеличиваться. Для простоты пренебрежем ростом слоя газового гидрата в сторону газовой фазы и будем считать, что внешний радиус слоя газового гидрата остается неизменным и совпадает с радиусом R_0 в ходе всего процесса образования газового гидрата из сферической частицы льда.

Процесс образования газового гидрата из льда протекает с очень малой скоростью.

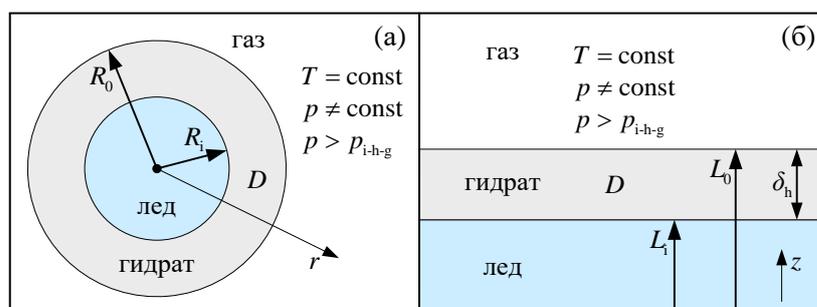


Рис. 5.10. Геометрия задачи об образовании газового гидрата из сферической частицы льда (а) и плоского слоя льда (б) при изменяющемся давлении газа.

Поэтому теплоперенос не оказывает влияния на кинетику этого процесса. На кинетику образования газового гидрата из льда влияет только диффузия газа через образующийся слой газового гидрата. Уравнение диффузии для газа в слое газового гидрата в случае образования газового гидрата из сферической частицы льда имеет вид выражения (5.23).

Будем рассматривать процесс образования газового гидрата из льда начиная с момента времени, когда слой газового гидрата отсутствует. Тогда начальное условие запишется как выражение (5.24).

Молярная концентрация газа на поверхности рассматриваемой частицы находится из уравнения состояния газа. Поэтому внешнее граничное условие запишется в виде выражения (5.25). Можно показать (см. приложение Б), что в случае образования газового гидрата из ледяного порошка для текущего давления газа в газовой фазе справедливо выражение

$$p = \frac{Z}{Z_0} p_0 - \frac{ZRTm_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3} \right), \quad (5.65)$$

где p_0 – давление газа в газовой фазе в начальный момент времени; Z_0 – фактор сжимаемости газа при температуре T и давлении p_0 ; m_{i0} – общая масса льда в начальный момент времени; V – объем газовой фазы. С учетом выражения (5.65) внешнее граничное условие (5.25) примет следующий вид:

$$c|_{r=R_0} = \frac{p_0}{Z_0 RT} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3} \right). \quad (5.66)$$

Кроме того, в предыдущем разделе было показано, что в случае образования газового гидрата из сферической частицы льда выполняются внутреннее граничное условие (5.26), уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат (5.30) и начальное условие (5.31) для этого уравнения движения.

Система уравнений, состоящая из уравнения диффузии (5.23), начального условия (5.24), граничных условий (5.26) и (5.66), уравнения движения (5.30) и начального условия (5.31) для этого уравнения движения, описывает процесс образования газового гидрата из отдельно взятой сферической частицы льда в монодисперсном ледяном порошке при падении давления газа в газовой фазе, вызванном гидратообразованием. Поскольку в случае образования газового гидрата из льда справедливо квазистационарное приближение [256, 258, 259], то уравнение диффузии (5.23) можно заменить на стационарное уравнение диффузии (5.32). Решением стационарного уравнения диффузии (5.32) с граничными условиями (5.26) и (5.66) является функция следующего вида:

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq} RT} + \left(\delta_{form0} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3} \right) \right) \frac{R_i^{-1} - r^{-1}}{R_i^{-1} - R_0^{-1}}, \quad (5.67)$$

где

$$\delta_{\text{form0}} = \frac{P_0}{Z_0 RT} - \frac{P_{\text{i-h-g}}}{Z_{\text{eq}} RT}. \quad (5.68)$$

Величина δ_{form0} – это движущая сила процесса образования газового гидрата из льда в начальный момент времени.

После подстановки выражения (5.67) в выражение (5.30) получим уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат вида

$$\frac{dR_i}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \left(\delta_{\text{form0}} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3} \right) \right) \frac{1}{R_i^2 (R_i^{-1} - R_0^{-1})}. \quad (5.69)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.69) с начальным условием (5.31) приводит к следующему трансцендентному уравнению относительно величины R_i :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{3}B\lambda} \left(\arctg \left(\frac{2R_0 - \lambda}{\sqrt{3}\lambda} \right) - \arctg \left(\frac{2R_i - \lambda}{\sqrt{3}\lambda} \right) \right) + \frac{1}{6B\lambda} \ln \left(\frac{(\lambda + R_i)^2 (\lambda^2 - \lambda R_0 + R_0^2)}{(\lambda + R_0)^2 (\lambda^2 - \lambda R_i + R_i^2)} \right) + \\ + \frac{1}{3BR_0} \ln \left(\frac{A + BR_i^3}{\delta_{\text{form0}}} \right) = D \frac{M_h}{\rho_h} t, \end{aligned} \quad (5.70)$$

где

$$A = \delta_{\text{form0}} - \frac{m_{i0}}{nM_w V}, \quad (5.71)$$

$$B = \frac{m_{i0}}{nM_w V R_0^3}, \quad (5.72)$$

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{A}{B}}. \quad (5.73)$$

Численно решая уравнение (5.70) при различных значениях параметра t , можно найти зависимость радиуса R_i от времени. Зная эту зависимость, с помощью выражения (5.65) можно найти зависимость давления p от времени.

Следует отметить, что выражения (5.65) и (5.70) также можно использовать для описания кинетики образования газового гидрата из немонодисперсного ледяного порошка, состоящего из частиц льда, форма которых близка к сферической. В этом случае под величиной R_0 следует понимать характерный средний радиус частиц льда, составляющих порошок.

Образование газового гидрата из плоского слоя льда. Рассмотрим плоский слой льда с начальной толщиной L_0 , который находится в атмосфере гидратообразующего газа при термобарических условиях, способствующих гидратообразованию (рис. 5.10(б)). Будем считать, что температура в рассматриваемой системе поддерживается постоянной, а давление газа в

газовой фазе падает исключительно за счет образования газового гидрата. В процессе гидратообразования текущая толщина слоя льда L_1 будет уменьшаться, а толщина слоя газового гидрата $\delta_h = L_0 - L_1$ будет увеличиваться. Для простоты пренебрежем незначительным ростом слоя газового гидрата в сторону газовой фазы.

Можно показать (см. приложение Б), что в случае образования газового гидрата из плоского слоя льда для текущего давления газа в газовой фазе справедливо выражение

$$p = \frac{Z}{Z_0} p_0 - \frac{ZRTm_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{L_1}{L_0}\right) = \frac{Z}{Z_0} p_0 - \frac{ZRTm_{i0}\delta_h}{nM_w VL_0}. \quad (5.74)$$

Тогда по аналогии с предыдущим случаем можно записать систему уравнений для случая образования газового гидрата из плоского слоя льда, состоящую из уравнения диффузии (5.40), начального условия (5.41), внешнего граничного условия

$$c|_{z=L_0} = \frac{p_0}{Z_0 RT} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{L_1}{L_0}\right), \quad (5.75)$$

внутреннего граничного условия (5.43), уравнения движения для поверхности контакта лед–гидрат (5.44) и начального условия (5.45) для этого уравнения движения.

Система уравнений (5.40), (5.41), (5.43)–(5.45) и (5.75) описывает процесс образования газового гидрата из плоского слоя льда при падении давления газа в газовой фазе, вызванном гидратообразованием. В рамках квазистационарного приближения уравнение диффузии (5.40) примет вид выражения (5.46). Решением стационарного уравнения диффузии (5.46) с граничными условиями (5.43) и (5.75) является функция

$$c = \frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq} RT} + \left(\delta_{form0} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{L_1}{L_0}\right) \right) \frac{x - L_1}{L_0 - L_1}. \quad (5.76)$$

Подставляя выражение (5.76) в выражение (5.44), получим следующее уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат:

$$\frac{dL_1}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \left(\delta_{form0} - \frac{m_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{L_1}{L_0}\right) \right) \frac{1}{L_0 - L_1}. \quad (5.77)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.77) с начальным условием (5.45) приводит к трансцендентному уравнению относительно величины δ_h вида

$$\frac{\delta_{form0}}{K^2} \ln \left(\frac{\delta_{form0}}{A + K(L_0 - \delta_h)} \right) - \frac{\delta_h}{K} = D \frac{M_h}{\rho_h} t, \quad (5.78)$$

где коэффициент A задается с помощью выражения (5.71), а

$$K = \frac{m_{i0}}{nM_w VL_0}. \quad (5.79)$$

Численно решая уравнение (5.78) при различных значениях параметра t , можно найти зависимость толщины δ_h от времени. Зная эту зависимость, с помощью выражения (5.74) можно найти зависимость давления p от времени.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. В выражениях (5.65) и (5.74) величина Z зависит от давления p . Поэтому эти выражения необходимо преобразовать, чтобы с их помощью можно было рассчитать падение давления газа в газовой фазе. Получить расчетные формулы из выражений (5.65) и (5.74) можно, если выразить фактор сжимаемости газа Z через табулированные вириальные коэффициенты (см. приложение Б). Также с хорошей степенью точности можно заменить выражения (5.65) и (5.74) на следующие выражения:

$$p = p_0 - \frac{\bar{Z}RTm_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3} \right), \quad (5.80)$$

$$p = p_0 - \frac{\bar{Z}RTm_{i0}\delta_h}{nM_w VL_0}, \quad (5.81)$$

где \bar{Z} – средний фактор сжимаемости газа в диапазоне изменения давления. Анализ показывает, что расчетные ошибки при использовании выражений (5.80) и (5.81) очень малы, а значит, эти выражения можно использовать на практике.

При экспериментальном изучении кинетики образования газового гидрата из льда по кривой падения давления газа необходимо учитывать одну возможную проблему. Эта проблема возникает тогда, когда газ комнатной температуры из газового баллона подается в охлажденный реактор со льдом (такая экспериментальная методика используется в большинстве случаев). В результате такой процедуры давление газа в газовой фазе будет падать до тех пор, пока температура в газовой фазе не станет равной температуре реактора. Данное падение давления газа следует отличать от падения давления газа, вызванного гидратообразованием. Кроме того, если температура реактора близка к температуре плавления льда, то подача теплого газа может вызвать подплавление поверхности льда, что скажется на качестве эксперимента. Таким образом, при проведении эксперимента по изучению кинетики образования газового гидрата из льда по кривой падения давления газа крайне важно дождаться релаксации температуры и давления газа в реакторе после подачи в него газа. Лишь после этого получаемые экспериментальные данные можно считать корректными. При этом желательно, чтобы температура реактора в эксперименте была не очень близка к температуре плавления льда.

В работе [274] приведены экспериментальные данные по кинетике образования гидрата диоксида углерода из чистого ледяного порошка и ледяного порошка с добавками додецилсульфата натрия (sodium dodecyl sulfate, SDS). В этой работе ледяной порошок со

средним радиусом частиц 250 мкм и массой 16 г смешивался с кварцевым песком, а о кинетике гидратообразования судили по кривой падения давления диоксида углерода в реакторе, в котором объем газовой фазы составлял 258.5 см³. Важно отметить, что диоксид углерода в работе [274] подавался в реактор, охлажденный до 268.2, 270.2 или 272.2 К, из газового баллона, находившегося при комнатной температуре. Поэтому для анализа были выбраны два эксперимента из работы [274], которые были проведены при температуре 268.2 К (при температуре, которая дальше всего находится от температуры плавления льда): один эксперимент был проведен с чистым ледяным порошком, а другой эксперимент был проведен с ледяным порошком, в котором присутствовала добавка SDS с массовой концентрацией 240 ppm. Кривые падения давления диоксида углерода в реакторе, которые фиксировались в этих экспериментах спустя 2 часа после подачи диоксида углерода из газового баллона в реактор, показаны на рис. 5.11. Из рассмотрения был исключен промежуток времени (первые 2 часа после начала эксперимента), в течение которого происходила релаксация температуры и давления газа в реакторе, не связанная с гидратообразованием. Важно отметить, что поскольку процесс образования газового гидрата из льда является очень медленным, то за первые 2 часа эксперимента лишь небольшая доля льда переходит в структуру газового гидрата. Поэтому можно считать, что в этом промежутке времени радиус R_i мало отличается от радиуса R_0 .

На рис. 5.11 также показаны расчетные данные, которые наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными. Эти расчетные данные были получены по формуле (5.80), в которой величина R_i рассчитывалась с помощью уравнения (5.70). Наилучшего согласия расчетных данных с экспериментальными данными добивались путем варьирования параметром D в уравнении (5.70). Значения величины D , при которых расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными,

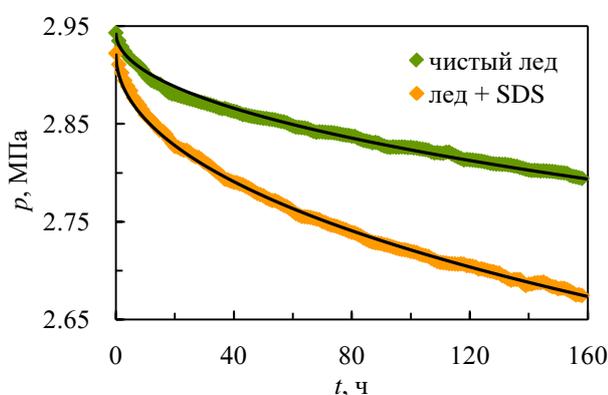


Рис. 5.11. Падение давления диоксида углерода в реакторе вследствие образования гидрата диоксида углерода из чистого ледяного порошка и ледяного порошка с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm при $R_0 = 250$ мкм, $m_{i0} = 16$ г, $T = 268.2$ К и $V = 258.5$ см³. Символы – экспериментальные данные из работы [274]; сплошные линии – расчетные данные.

следующие: $D = 1.0 \cdot 10^{-15}$ м²/с в случае образования гидрата диоксида углерода из чистого ледяного порошка и $D = 3.0 \cdot 10^{-15}$ м²/с в случае образования гидрата диоксида углерода из ледяного порошка с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm. Из рис. 5.11 видно, что расчетные кинетические кривые прекрасно описывают экспериментальные данные. Этот факт свидетельствует о том, что представленная модель верна. Расчетные данные для гидрата диоксида углерода были получены при $n = 6.3$ ($M_h = 157.51$ г/моль) [399] и $\rho_h = 1.14$ г/см³ [399]. Равновесное давление p_{i-h-g} для диоксида углерода рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [410]. Факторы сжимаемости Z_0 , Z_{eq} и \bar{Z} для диоксида углерода рассчитывались с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона.

В предыдущем разделе было установлено, что температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в чистом гидрате диоксида углерода имеет вид зависимости (5.64). Из выражения (5.64) следует, что $D = 1.2 \cdot 10^{-15}$ м²/с при $T = 268.2$ К. При этом в настоящем разделе из сопоставления расчетных и экспериментальных данных было установлено, что в случае образования гидрата диоксида углерода из чистого льда $D = 1.0 \cdot 10^{-15}$ м²/с при $T = 268.2$ К. Это значение коэффициента диффузии D находится в прекрасном согласии со значением коэффициента диффузии D , рассчитанным по формуле (5.64). Кроме того, это значение коэффициента диффузии D находится в хорошем согласии со значением коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в чистом гидрате диоксида углерода, рассчитанным с помощью молекулярно-динамического моделирования [405]. Данные факты свидетельствуют о том, что установленные в настоящем разделе значения коэффициента диффузии D являются значениями коэффициента молекулярной диффузии газа в газовом гидрате, а это, в свою очередь, подтверждает, что массоперенос молекул газа через слой газового гидрата в ходе процесса образования газового гидрата из льда осуществляется только посредством молекулярной диффузии.

Из рис. 5.11 видно, что гидрат диоксида углерода интенсивнее образуется из льда с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm, чем из чистого льда. На основании сопоставления расчетных и экспериментальных данных, проведенного в настоящем разделе, можно объяснить данный факт. Действительно, в результате этого сопоставления установлено, что значение коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в гидрате диоксида углерода, образованном из чистого льда, меньше, чем значение коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в гидрате диоксида углерода, образованном из льда с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm. Отсюда следует общий вывод, что молекулы SDS, которые обязательно оказываются в газовом гидрате в случае его образования из льда с добавкой SDS, влияют на скорость диффузии молекул газа через слой газового гидрата. Так,

наличие молекул SDS в гидрате диоксида углерода, образованном из льда с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm, увеличивает скорость диффузии молекул диоксида углерода через его слой. Важно отметить, что требуются дополнительные эксперименты с различными гидратообразующими газами и с различными концентрациями SDS, а также молекулярно-динамическое моделирование для установления влияния молекул SDS на кинетику гидратообразования из льда.

5.4. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ, учитывающая микроструктуру льда

Далее по отдельности рассмотрим три случая диссоциации газового гидрата на лед и газ: диссоциацию сферической частицы газового гидрата, диссоциацию плоского слоя газового гидрата и диссоциацию газового гидрата цилиндрической формы.

Диссоциация сферической частицы газового гидрата. Рассмотрим сферическую частицу газового гидрата с начальным радиусом R_0 (рис. 5.12(a)). Будем считать, что данная частица находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменной температуре и неизменном давлении газа p , способствующем гидратообразованию ($p < p_{i-h-g}$). В процессе диссоциации газового гидрата текущий радиус газогидратного ядра R_h будет уменьшаться, а толщина слоя льда будет увеличиваться. Можно показать [299, 300], что в процессе диссоциации газового гидрата внешняя координата слоя льда изменяется незначительно. Поэтому будем считать, что $R_0 = \text{const}$ в ходе всего процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ.

Процесс диссоциации газового гидрата на лед и газ начинается со стадии покрытия поверхности газового гидрата тонким слоем льда. Данная стадия является значительно более короткой по времени по сравнению со стадией дальнейшего роста слоя льда вглубь газового

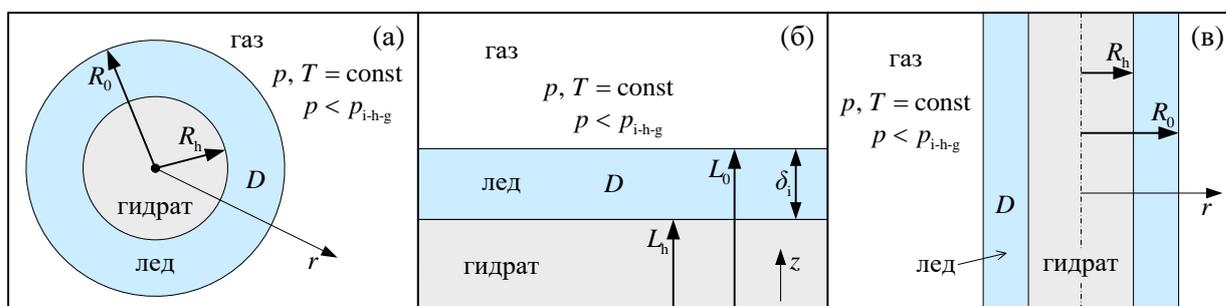


Рис. 5.12. Геометрия задачи о диссоциации газового гидрата на лед и газ при постоянном давлении газа: диссоциация сферической частицы газового гидрата (а), диссоциация плоского слоя газового гидрата (б) и диссоциация газового гидрата цилиндрической формы (в).

гидрата. Кроме того, на этой стадии лишь незначительная массовая доля газового гидрата диссоциирует на лед и газ. Поэтому не будем рассматривать кинетику стадии покрытия поверхности газового гидрата слоем льда, а рассмотрим только кинетику стадии роста слоя льда. Однако следует отметить, что стадия покрытия поверхности газового гидрата слоем льда может быть очень важной при формировании микроструктуры слоя льда, образующегося в ходе процесса диссоциации газового гидрата.

Кинетика процесса диссоциации газового гидрата на лед и газ целиком определяется проницаемыми свойствами слоя льда, образующегося в ходе этого процесса. Поэтому для установления кинетики диссоциации газового гидрата на лед и газ необходимо решать только диффузионную задачу в образующемся слое льда.

Представим коэффициент диффузии газа в слое льда, который образуется в процессе диссоциации газового гидрата, в виде

$$D = D_{\text{ice}} + D_{\text{por}} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.82)$$

где D_{ice} – коэффициент молекулярной диффузии газа во льду; D_{por} – максимальный коэффициент диффузии газа через систему пор в образующемся слое льда; τ – временной параметр. Второе слагаемое в правой части выражения (5.82) учитывает, что образующийся слой льда имеет поровую структуру, через которую диффундируют молекулы газа. Кроме того, это слагаемое учитывает, что поровая структура слоя льда изменяется в ходе процесса диссоциации газового гидрата вследствие зарастания пор. Данное изменение приводит к смене механизма диффузии газа через образующийся слой льда: с течением времени на смену диффузии газа через систему пор в слое льда приходит молекулярная диффузия газа через слой льда. Величины D_{por} и τ имеют стохастическую природу, но они могут проявлять зависимость от вида гидратообразующего газа и от внешних термобарических условий, при которых происходит диссоциация газового гидрата на лед и газ.

Уравнение диффузии для газа в слое льда в случае диссоциации сферической частицы газового гидрата запишется как

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (5.83)$$

где c – молярная концентрация газа в слое льда.

Начальное условие запишется следующим образом:

$$c|_{t=0} = 0. \quad (5.84)$$

Начальное условие (5.84) означает, что в начальный момент времени слой льда отсутствует.

Молярная концентрация газа на поверхности рассматриваемой частицы определяется из

уравнения состояния газа при текущих термобарических условиях. Данное обстоятельство позволяет записать внешнее граничное условие в виде

$$c|_{r=R_0} = \frac{P}{ZRT}. \quad (5.85)$$

В рассматриваемом случае на поверхности контакта лед–гидрат идет химическая реакция (1.57): $G + nH_2O(тв.) \rightleftharpoons G \cdot nH_2O$, где скорость обратной реакции диссоциации газового гидрата выше скорости прямой реакции образования газового гидрата. При этом кинетика химической реакции (1.57) описывается выражением (1.58), которое справедливо как в случае образования газового гидрата, так и в случае его диссоциации. Однако в работе [259] было показано, что кинетика химической реакции (1.57) не влияет на кинетику образования газового гидрата из льда. Поэтому можно резонно считать, что кинетика этой химической реакции не влияет и на кинетику диссоциации газового гидрата на лед и газ: кинетика диссоциации газового гидрата на лед и газ лимитируется только скоростью диффузии газа через слой льда. Согласно общей теории массопереноса [54] это означает, что на поверхности контакта лед–гидрат молярная концентрация газа равна равновесной концентрации. Таким образом, внутреннее граничное условие запишется как

$$c|_{r=R_h} = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT}. \quad (5.86)$$

Поверхность контакта лед–гидрат движется из-за того, что на ней идет реакция (1.57). При этом в рассматриваемом случае на этой поверхности контакта выполняется следующее балансовое соотношение для количества газового гидрата:

$$\frac{dn_h}{Sdt} = \frac{\rho_h}{M_h} \frac{dR_h}{dt}. \quad (5.87)$$

Молекулы газа появляются на поверхности контакта лед–гидрат в результате реакции (1.57). Затем эти молекулы начинают диффундировать через слой льда. Отсюда следует, что в рассматриваемом случае на поверхности контакта лед–гидрат выполняется балансовое соотношение для количества газа вида

$$\frac{dn_g}{Sdt} = j|_{r=R_h} = -D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_h}, \quad (5.88)$$

где j – величина плотности молярного потока газа в слое льда. Из выражений (5.29), (5.87) и (5.88) следует уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат следующего вида:

$$\frac{dR_h}{dt} = D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_h}. \quad (5.89)$$

Начальное условие для уравнения движения (5.89) запишется как

$$R_h|_{r=0} = R_0. \quad (5.90)$$

Система уравнений (5.83)–(5.86), (5.89) и (5.90) описывает диссоциацию сферической частицы газового гидрата на лед и газ с учетом поровой структуры образующегося слоя льда. Данная система уравнений может быть решена только численно. Однако ее можно решить аналитически в рамках квазистационарного приближения, справедливого в случае диссоциации газового гидрата на лед и газ [299, 300]. В квазистационарном приближении можно считать, что в уравнении диффузии $\partial c/\partial t = 0$. Поэтому уравнение диффузии (5.83) в рамках квазистационарного приближения запишется в виде

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0. \quad (5.91)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.91) с граничными условиями (5.85) и (5.86) является функция

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - \frac{\delta_{dis}}{\frac{1}{R_h} - \frac{1}{R_0}} \left(\frac{1}{R_h} - \frac{1}{r} \right), \quad (5.92)$$

где

$$\delta_{dis} = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - \frac{P}{ZRT}. \quad (5.93)$$

Величина δ_{dis} является движущей силой процесса диссоциации газового гидрата на лед и газ.

Подставляя выражение (5.92) в выражение (5.89), получим следующее уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат:

$$\frac{dR_h}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{dis}}{R_h^2 \left(\frac{1}{R_h} - \frac{1}{R_0} \right)}. \quad (5.94)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.94), в котором величина D задается с помощью выражения (5.82), с начальным условием (5.90) приводит к уравнению вида

$$\frac{R_0^2 - R_h^2}{2} - \frac{R_0^3 - R_h^3}{3R_0} = \delta_{dis} \frac{M_h}{\rho_h} \left(D_{ice}t + D_{por}\tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau} \right) \right) \right). \quad (5.95)$$

Уравнение (5.95) является уравнением третьей степени относительно величины R_h . Данное уравнение имеет следующее физически значимое решение, которое записывается в комплексном виде:

$$R_h = \frac{R_0}{2} - \frac{u+w}{2} - i \frac{u-w}{2} \sqrt{3}, \quad (5.96)$$

где

$$u = \sqrt[3]{q + \sqrt{q^2 - \frac{R_0^6}{64}}}, \quad (5.97)$$

$$w = \sqrt[3]{q - \sqrt{q^2 - \frac{R_0^6}{64}}}, \quad (5.98)$$

$$q = \frac{3R_0 \delta_{\text{dis}} M_h}{2\rho_h} \left(D_{\text{ice}} t + D_{\text{por}} \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \right) - \frac{R_0^3}{8}. \quad (5.99)$$

Диссоциация плоского слоя газового гидрата. Рассмотрим плоский слой газового гидрата с начальной толщиной L_0 (рис. 5.12(б)). Будем считать, что данный слой газового гидрата находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменных термобарических условиях, которые способствуют его диссоциации на лед и газ. В процессе диссоциации газового гидрата текущая толщина слоя газового гидрата L_h будет уменьшаться, а толщина слоя льда $\delta_1 = L_0 - L_h$ будет увеличиваться. Будем считать, что $L_0 = \text{const}$ в ходе всего процесса диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ. Рассмотрим процесс диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ в рамках всех тех допущений, которые были сделаны при рассмотрении процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ.

По аналогии со случаем диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ можно показать, что в случае диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ будут справедливы следующие уравнения:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (5.100)$$

$$c|_{t=0} = 0, \quad (5.101)$$

$$c|_{z=L_0} = \frac{p}{ZRT}, \quad (5.102)$$

$$c|_{z=L_h} = \frac{p_{\text{i-h-g}}}{Z_{\text{eq}} RT}, \quad (5.103)$$

$$\frac{dL_h}{dt} = D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=L_h}, \quad (5.104)$$

$$L_h|_{t=0} = L_0. \quad (5.105)$$

Система уравнений (5.100)–(5.105) описывает диссоциацию плоского слоя газового гидрата на лед и газ с учетом поровой структуры образующегося слоя льда. Уравнение диффузии (5.100) в рамках квазистационарного приближения запишется как

$$\frac{d^2 c}{dz^2} = 0. \quad (5.106)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.106) с граничными условиями (5.102) и (5.103) является следующая функция:

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq} RT} - \frac{\delta_{dis}(z - L_h)}{L_0 - L_h}. \quad (5.107)$$

После подстановки выражения (5.107) в выражение (5.104) получим уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат вида

$$\frac{dL_h}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{dis}}{L_0 - L_h}. \quad (5.108)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.108), в котором величина D задается с помощью выражения (5.82), с начальным условием (5.105) приводит к уравнению

$$L_0(L_0 - L_h) - \frac{L_0^2 - L_h^2}{2} = \delta_{dis} \frac{M_h}{\rho_h} \left(D_{ice} t + D_{por} \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \right). \quad (5.109)$$

Уравнение (5.109) является уравнением второй степени относительно величины L_h . Оно имеет следующее физически значимое решение:

$$L_h = L_0 - \sqrt{2\delta_{dis} \frac{M_h}{\rho_h} \left(D_{ice} t + D_{por} \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \right)}. \quad (5.110)$$

Диссоциация газового гидрата цилиндрической формы. Рассмотрим образец газового гидрата цилиндрической формы с начальным радиусом R_0 (рис. 5.12(в)). Будем считать, что данный образец газового гидрата находится в атмосфере гидратообразующего газа при неизменных термобарических условиях, способствующих его диссоциации на лед и газ. В процессе диссоциации газового гидрата текущий радиус газогидратного цилиндра R_h будет уменьшаться, а толщина слоя льда будет увеличиваться. Будем считать, что $R_0 = \text{const}$ в ходе всего процесса диссоциации газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ. Рассмотрим процесс диссоциации газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ в рамках всех тех допущений, которые были сделаны при рассмотрении процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ.

Уравнение диффузии для газа в слое льда в случае диссоциации газового гидрата цилиндрической формы запишется как

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (5.111)$$

Можно показать, что в случае диссоциации газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ начальное условие совпадает с выражением (5.84), внешнее граничное условие совпадает с выражением (5.85), внутреннее граничное условие совпадает с выражением (5.86), уравнение

движения для поверхности контакта лед–гидрат совпадает с выражением (5.89) и начальное условие для этого уравнения движения совпадает с выражением (5.90).

Система уравнений, состоящая из уравнения диффузии (5.111) и уравнений (5.84)–(5.86), (5.89) и (5.90), описывает диссоциацию газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ с учетом поровой структуры образующегося слоя льда. Уравнение диффузии (5.111) в рамках квазистационарного приближения запишется в виде

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0. \quad (5.112)$$

Решением стационарного уравнения диффузии (5.112) с граничными условиями (5.85) и (5.86) является функция

$$c = \frac{P_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - \frac{\delta_{dis}}{\ln\left(\frac{R_0}{R_h}\right)} \ln\left(\frac{r}{R_h}\right). \quad (5.113)$$

После подстановки выражения (5.113) в выражение (5.89) получим следующее уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат:

$$\frac{dR_h}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \frac{\delta_{dis}}{R_h \ln\left(\frac{R_0}{R_h}\right)}. \quad (5.114)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (5.114), в котором величина D задается с помощью выражения (5.82), с начальным условием (5.90) приводит к уравнению вида

$$\frac{R_0^2 - R_h^2}{4} - \frac{R_h^2}{2} \ln\left(\frac{R_0}{R_h}\right) = \delta_{dis} \frac{M_h}{\rho_h} \left(D_{ice} t + D_{por} \tau \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \right). \quad (5.115)$$

Уравнение (5.115) является трансцендентным уравнением, которое можно решить только численно. Численное решение данного уравнения позволяет определить зависимость радиуса R_h от времени.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. С практической точки зрения кинетику диссоциации газового гидрата на лед и газ удобно описывать с помощью такой величины, как

$$\gamma = \frac{m_h}{m_{h0}}, \quad (5.116)$$

где m_h и m_{h0} – текущая и начальная массы газового гидрата соответственно. Легко показать, что

$$\gamma = \frac{R_h^3}{R_0^3} \quad (5.117)$$

в случае диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ,

$$\gamma = \frac{L_h}{L_0} \quad (5.118)$$

в случае диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ, и

$$\gamma = \frac{R_h^2}{R_0^2} \quad (5.119)$$

в случае диссоциации газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ. Выражение (5.117) можно использовать в случае диссоциации порошкообразного газового гидрата на лед и газ, то есть в случае диссоциации на лед и газ большой совокупности соприкасающихся частиц газового гидрата, форма которых близка к сферической. В этом случае следует считать, что радиус R_0 в выражении (5.117) – это характерный средний радиус частиц газового гидрата, составляющих порошок.

На рис. 5.13 показаны экспериментальные данные из работы [279] по кинетике диссоциации порошкообразного гидрата метана с размером частиц 20–50 мкм на лед и метан, полученные в диапазоне температур от 158 до 198 К при атмосферном давлении ($p = 0$). На рис. 5.14 показаны экспериментальные данные из работы [293] по кинетике диссоциации порошкообразного гидрата метана с размером частиц 200–300 мкм на лед и метан, полученные в диапазоне температур от 240 до 270 К при различных давлениях метана. Также на рис. 5.13 и 5.14 показаны расчетные данные, полученные по формуле (5.117), в которой величина R_h рассчитывалась с помощью выражения (5.96). Расчетные данные на рис. 5.13 были получены при $R_0 = 17.5$ мкм, а расчетные данные на рис. 5.14 были получены при $R_0 = 125$ мкм. Значения величин D_{ice} , D_{por} и τ , которые были использованы при получении расчетных данных на рис. 5.13 и 5.14, приведены в таблице 5.2. Значения величин D_{ice} , D_{por} и τ , приведенные в таблице

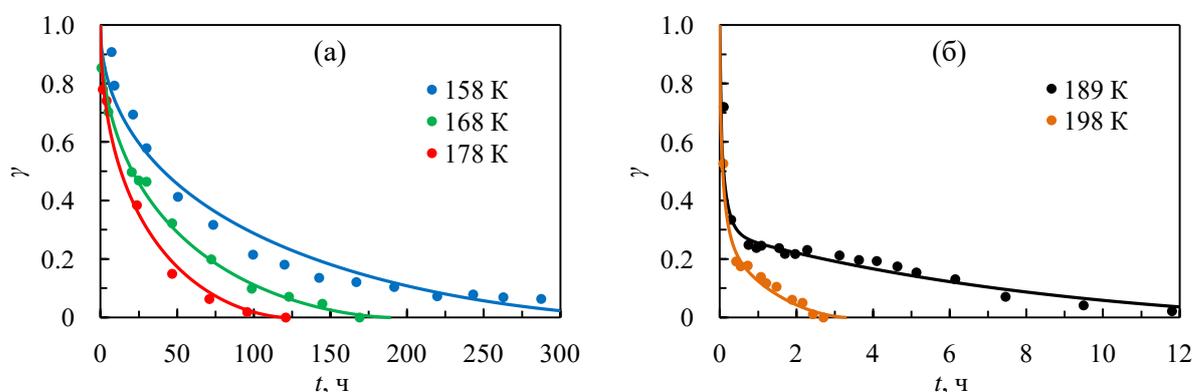


Рис. 5.13. Кинетика диссоциации порошкообразного гидрата метана с размером частиц 20–50 мкм на лед и метан при различных температурах и атмосферном давлении ($p = 0$). Символы – экспериментальные данные из работы [279], полученные при температурах 158, 168 и 178 К (а), а также при температурах 189 и 198 К (б); сплошные линии – расчетные данные.

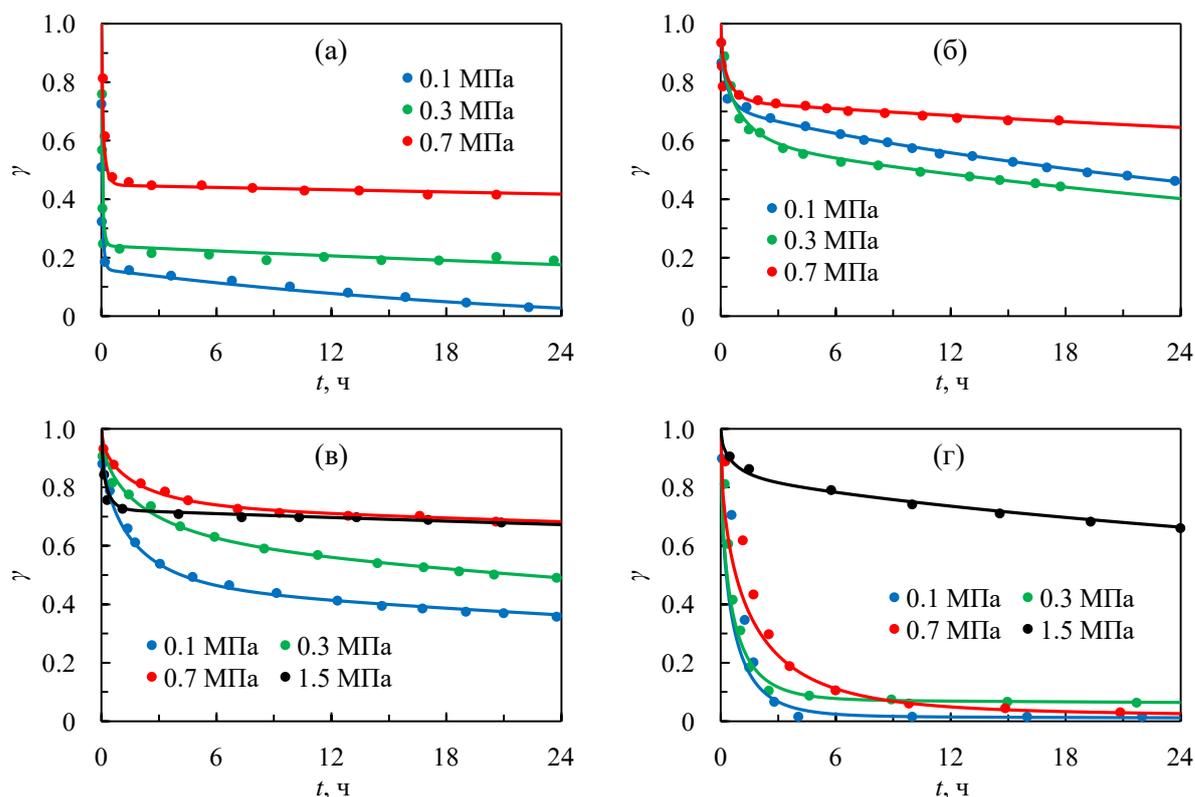


Рис. 5.14. Кинетика диссоциации порошкообразного гидрата метана с размером частиц 200–300 мкм на лед и метан при различных температурах и различных давлениях метана. Символы – экспериментальные данные из работы [293], полученные при температуре 240 К (а), 250 К (б), 260 К (в) и 270 К (г); сплошные линии – расчетные данные.

5.2, были получены путем сопоставления расчетных и экспериментальных данных – при таких значениях этих величин расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными.

Из рис. 5.13 и 5.14 видно, что расчетные кривые очень хорошо описывают экспериментальные данные. Данный факт свидетельствует о том, что представленная модель является верной, и коэффициент диффузии газа в образующемся слое льда можно представить в виде выражения (5.82). Значения коэффициентов диффузии D_{ice} и D_{por} для метана, которые приведены в таблице 5.2, нельзя считать абсолютно точными, поскольку в работах [279, 293] размер частиц гидрата метана варьировался в довольно широком диапазоне, а сами частицы не были полностью сферическими. Однако значения коэффициентов диффузии D_{ice} и D_{por} для метана, которые приведены в таблице 5.2, хорошо согласуются между собой по порядку величины в пределах каждого коэффициента. Таким образом, на основе данных, приведенных в таблице 5.2, можно определить лишь порядки величин коэффициентов диффузии D_{ice} и D_{por} для метана.

Анализ данных, приведенных в таблице 5.2, указывает на то, что значение коэффициента

Таблица 5.2. Экспериментальные и расчетные параметры при диссоциации порошкообразного гидрата метана на лед и метан.

Ссылка	T , К	p , МПа	D_{ice} , м ² /с	D_{por} , м ² /с	τ , ч
[279]	158	0	$4.9 \cdot 10^{-14}$	0	
	168	0	$4.5 \cdot 10^{-14}$	0	
	178	0	$3.6 \cdot 10^{-14}$	0	
	189	0	$9 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-12}$	0.2
	198	0	$3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-12}$	0.2
[293]	240	0.1	$2 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-11}$	0.1
		0.3	$7 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-11}$	0.1
		0.7	$6 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.2
	250	0.1	$4 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-13}$	0.5
		0.3	$5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-13}$	1.5
		0.7	$2 \cdot 10^{-14}$	$9 \cdot 10^{-13}$	0.6
	260	0.1	$2 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-13}$	2.9
		0.3	$2 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	4.1
		0.7	$6 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-14}$	3.1
		1.5	$3 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-12}$	0.4
	270	0.1	$6 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-12}$	2.1
		0.3	$6 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-12}$	1.7
		0.7	$2 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$	4.9
		1.5	$2 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	1.1

диффузии D_{ice} для метана имеет порядок 10^{-14} м²/с. Это значение хорошо согласуется со значением коэффициента диффузии D_{ice} для метана, которое было определено в работе [411] методом молекулярно-динамического моделирования ($D_{ice} = 2 \cdot 10^{-14}$ м²/с). Кроме того, анализ данных, приведенных в таблице 5.2, указывает на то, что значение коэффициента диффузии D_{por} для метана зависит от температуры. До температуры примерно 189 К $D_{por} = 0$, и диффузия метана через образующийся слой льда протекает только посредством молекулярной диффузии. Данный факт свидетельствует о том, что до температуры примерно 189 К поры в образующемся слое льда не появляются или являются закрытыми. Выше температуры примерно 189 К значение коэффициента диффузии D_{por} для метана имеет порядок 10^{-12} – 10^{-11} м²/с за исключением диапазона температур примерно от 240 до 270 К. В диапазоне температур примерно от 240 до 270 К значение коэффициента диффузии D_{por} для метана имеет порядок

10^{-13} м²/с. Таким образом, значение коэффициента диффузии D_{por} для метана в диапазоне температур примерно от 240 до 270 К на 1–2 порядка меньше, чем значение коэффициента диффузии D_{por} для метана вне этого температурного диапазона. Это означает, что в диапазоне температур примерно от 240 до 270 К образующийся слой льда является менее проницаемым для молекул метана, чем вне этого температурного диапазона. Вследствие этого в диапазоне температур примерно от 240 до 270 К скорость диссоциации гидрата метана на лед и метан будет ниже, чем вне этого температурного диапазона. Данный факт объясняет существование эффекта аномальной консервации гидрата метана в диапазоне температур от 242 до 271 К.

Данные, приведенные в таблице 5.2, свидетельствуют о том, что значение временного параметра τ для метана является не очень большим. Это означает, что поры в образующемся слое льда, как правило, быстро зарастают. Диффузия газа через систему пор в образующемся слое льда существенно влияет на кинетику диссоциации порошкообразного газового гидрата, поскольку в этом случае размер частиц газового гидрата, составляющих порошок, обычно мал, и время диссоциации газового гидрата на лед и газ невелико. Однако, как показывает анализ выражений (5.110) и (5.115), данный вид диффузии будет очень незначительно влиять на кинетику диссоциации плоского слоя газового гидрата и кинетику диссоциации газового гидрата цилиндрической формы, поскольку в этих случаях размер образцов газового гидрата обычно является большим, и время диссоциации газового гидрата на лед и газ велико. Таким образом, в этих случаях можно считать, что $D_{\text{por}} = 0$. С учетом этого выражение (5.110) запишется как

$$L_h = L_0 - \sqrt{2\delta_{\text{dis}} \frac{M_h}{\rho_h} D_{\text{ice}} t}, \quad (5.120)$$

а выражение (5.115) запишется как

$$\frac{R_0^2 - R_h^2}{4} - \frac{R_h^2}{2} \ln \left(\frac{R_0}{R_h} \right) = \delta_{\text{dis}} \frac{M_h}{\rho_h} D_{\text{ice}} t. \quad (5.121)$$

Выражения (5.120) и (5.121) описывают кинетику диссоциации газового гидрата на лед и газ в практически значимых случаях, когда время диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ и время диссоциации газового гидрата цилиндрической формы на лед и газ является очень большим.

Следует отметить, что все расчетные кривые, показанные на рис. 5.13 и 5.14, были получены для гидрата метана при $M_h = 124.13$ г/моль ($n = 6.0$) [398] и $\rho_h = 0.91$ г/см³ [209]. Равновесное давление p_{i-h-g} для метана рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [410]. Факторы сжимаемости Z и Z_{eq} для метана рассчитывались с помощью

уравнения состояния Пенга–Робинсона.

5.5. Кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти

Рассмотрим процесс диссоциации на лед и газ сферической частицы газового гидрата с начальным радиусом R_0 , которая погружена в неподвижный слой нефти на глубину L (рис. 5.15). Будем считать, что данный слой нефти находится в атмосфере гидратообразующего газа при термобарических условиях, способствующих диссоциации газового гидрата. При этом примем, что в ходе процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти температура поддерживается постоянной, а давление газа в газовой фазе p растет исключительно за счет этого процесса. В процессе диссоциации газового гидрата текущий радиус газогидратного ядра R_h будет уменьшаться, а толщина слоя льда будет увеличиваться. Будем считать, что $R_0 = \text{const}$ в ходе всего процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ.

На кинетику диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти влияют два основных фактора: диффузия газа через образующийся слой льда от поверхности контакта лед–гидрат к поверхности рассматриваемой частицы и диффузия газа через слой нефти от поверхности рассматриваемой частицы к поверхности раздела нефть–газ. Все остальные факторы не являются существенными. Таким образом, для установления кинетики диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти необходимо решать сопряженную диффузионную задачу в образующемся слое льда и в слое нефти.

Слой льда, образующийся в процессе диссоциации газового гидрата, имеет поровую структуру. Эта поровая структура зависит от внешних термобарических условий, и она изменяется в ходе процесса диссоциации газового гидрата вследствие зарастания пор.

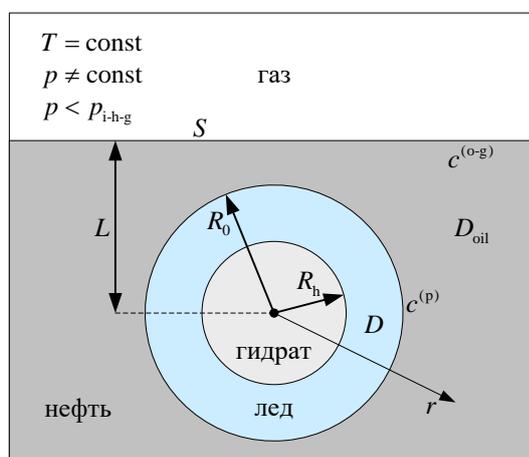


Рис. 5.15. Геометрия задачи о диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти.

Учитывая эти факты, представим коэффициент диффузии газа в слое льда, который образуется в процессе диссоциации газового гидрата, в виде выражения (5.82).

В случае диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти остаются справедливыми уравнение диффузии (5.83), начальное условие (5.84), внутреннее граничное условие (5.86), уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат (5.89) и начальное условие (5.90) для этого уравнения движения. Однако внешнее граничное условие запишется как

$$c|_{r=R_0} = c^{(p)}, \quad (5.122)$$

где $c^{(p)}$ – молярная концентрация газа в нефти у поверхности рассматриваемой частицы.

Система уравнений (5.83), (5.84), (5.86), (5.89), (5.90) и (5.122) описывает диссоциацию сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти. Данную систему уравнений можно решить аналитически в рамках квазистационарного приближения, справедливого в случае диссоциации газового гидрата на лед и газ [299, 300]. В рамках этого приближения уравнение диффузии (5.83) запишется как уравнение (5.91). Стационарное уравнение диффузии (5.91) с граничными условиями (5.86) и (5.122) имеет следующее решение:

$$c = \frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - \left(\frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - c^{(p)} \right) \frac{R_h^{-1} - r^{-1}}{R_h^{-1} - R_0^{-1}}. \quad (5.123)$$

Здесь разность $p_{i-h-g}/Z_{eq}RT - c^{(p)}$ – это движущая сила процесса диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти.

После подстановки выражения (5.123) в выражение (5.89) получим уравнение движения для поверхности контакта лед–гидрат вида

$$\frac{dR_h}{dt} = -D \frac{M_h}{\rho_h} \left(\frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq}RT} - c^{(p)} \right) \frac{1}{R_h^2 (R_h^{-1} - R_0^{-1})}. \quad (5.124)$$

Молярную концентрацию $c^{(p)}$ можно найти, приняв во внимание следующее соотношение, которое справедливо при $R_0 \ll L$:

$$\frac{dN_g}{Sdt} = \beta (c^{(p)} - c^{(o-g)}) = \frac{D_{oil}}{L} (c^{(p)} - c^{(o-g)}), \quad (5.125)$$

где N_g – количество молей газа, которое испускается в газовую фазу с поверхности раздела нефть–газ; S – площадь поверхности раздела нефть–газ; β – коэффициент массоотдачи газа через поверхность раздела нефть–газ; $c^{(o-g)}$ – молярная концентрация газа в нефти у поверхности раздела нефть–газ; D_{oil} – коэффициент молекулярной диффузии газа в нефти. Будем считать, что количество молей газа, которое испускается в газовую фазу с поверхности раздела нефть–газ, численно совпадает с количеством молей газа, которое выделяется в

результате диссоциации газового гидрата на лед и газ. Тогда можно показать, что

$$N_g = \frac{m_w}{nM_w} \left(1 - \frac{R_h^3}{R_0^3} \right), \quad (5.126)$$

где m_w – масса воды, которая была затрачена на образование газового гидрата. Подстановка выражения (5.126) в выражение (5.125) приводит к выражению для величины $c^{(p)}$ вида

$$c^{(p)} = c^{(o-g)} - \frac{3m_w LR_h^2}{D_{oil} nM_w SR_0^3} \frac{dR_h}{dt}. \quad (5.127)$$

Анализ показывает, что $p_{i-h-g}/Z_{eq}RT \gg c^{(o-g)}$. Тогда, подставляя выражение (5.127) в выражение (5.124), получим окончательное выражение для скорости dR_h/dt :

$$\frac{dR_h}{dt} = - \frac{p_{i-h-g}}{Z_{eq}RT \left(\frac{\rho_h}{DM_h} \left(R_h - \frac{R_h^2}{R_0} \right) + \frac{3m_w LR_h^2}{D_{oil} nM_w SR_0^3} \right)}. \quad (5.128)$$

Численное интегрирование дифференциального уравнения (5.128), в котором величина D задается с помощью выражения (5.82), с начальным условием (5.90) позволяет найти зависимость радиуса R_h от времени. Зная эту зависимость, можно найти зависимость давления p от времени с помощью выражения

$$p = p_0 + \frac{N_g \bar{Z}RT}{V} = p_0 + \frac{\bar{Z}RT m_w}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_h^3}{R_0^3} \right). \quad (5.129)$$

В настоящем разделе получены расчетные формулы только для случая диссоциации сферической частицы газового гидрата на лед и газ в нефти, поскольку именно он представляет наибольший практический интерес. Но при этом важно отметить, что аналогичным образом могут быть получены расчетные формулы, например, для случая диссоциации плоского слоя газового гидрата на лед и газ в нефти. В этом смысле представленная модель является универсальной. Кроме того, важно отметить, что полученные в настоящем разделе расчетные формулы можно применять также и тогда, когда нефть активно перемешивается. В этом случае в выражении (5.128) следует пренебречь вторым слагаемым в знаменателе, принимая, что $D_{oil} \rightarrow \infty$.

Сравнение с экспериментальными данными и обсуждение. Выражения (5.128) и (5.129) можно использовать для описания кинетики диссоциации сферических частиц газового гидрата на лед и газ в нефти, изначально образованных из эмульсии воды в нефти. В этом случае следует считать, что R_0 – это средний радиус капель воды в нефти, L – это средняя глубина погружения капель воды в слой нефти, а m_w – суммарная масса капель воды в нефти. Таким образом, расчетные данные, полученные в рамках представленной модели, можно сравнивать с

экспериментальными данными. Из этого сравнения можно оценить значения величин, которые влияют на кинетику диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти.

Эксперименты по изучению кинетики диссоциации сферических частиц гидрата метана на лед и метан в неподвижном слое нефти были проведены в Лаборатории клатратных соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), возглавляемой доктором химических наук А. Ю. Манаковым. В этих экспериментах исследуемые образцы получали на основе водонефтяных эмульсий с массовой долей воды 50%. Эмульсии готовились с использованием сырой нефти из Казанского или Снежного месторождения. Размер капель воды в эмульсиях составлял 12 ± 6 мкм в случае сырой нефти из Казанского месторождения и 10 ± 4 мкм в случае сырой нефти из Снежного месторождения. Из капель воды в эмульсиях изначально образовывали гидрат метана, после чего проводили кинетические эксперименты по его диссоциации. Эксперименты проводились в стальном реакторе высокого давления в атмосфере метана. В реакторе находились 8 одинаковых круглых стальных тарелок на держателе. В различных экспериментах исследуемый образец помещался либо в одну тарелку, либо в 8 тарелок. Суммарная масса исследуемого образца в различных экспериментах составляла 8 или 16 г. Площадь поверхности раздела исследуемого образца с газовой фазой составляла 16.3 см^2 , если он находился в одной тарелке, и 130.4 см^2 , если он находился в восьми тарелках. Толщина слоя одного грамма исследуемого образца в одной тарелке составляла 0.74 мм в случае сырой нефти из Казанского месторождения и 0.73 мм в случае сырой нефти из Снежного месторождения. Объем газовой фазы в реакторе составлял 149.2 см^3 в случае, когда суммарная масса исследуемого образца была 8 г, и 139.3 см^3 в случае, когда суммарная масса исследуемого образца была 16 г. Эксперименты проводились при различных температурах и различных начальных давлениях метана в реакторе. Всего при различных экспериментальных параметрах было выполнено 11 экспериментов (таблица 5.3). В ходе экспериментов фиксировалось то, как с течением времени росло давление метана в реакторе вследствие диссоциации гидрата метана.

На рис. 5.16 показаны экспериментальные данные, полученные в вышеописанных экспериментах. Также на этом рисунке показаны расчетные данные, полученные по формуле (5.129), в которой зависимость радиуса R_h от времени определялась путем численного решения дифференциального уравнения (5.128) с начальным условием (5.90). Значения величин D_{ice} , D_{por} , τ и D_{oil} , которые были использованы при получении расчетных данных, приведены в таблице 5.3. Именно при таких значениях этих величин расчетные данные наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными. Расчетные данные были получены для гидрата метана при $M_h = 124.13 \text{ г/моль}$ ($n = 6.0$) [398] и $\rho_h = 0.91 \text{ г/см}^3$ [209]. Равновесное давление

Таблица 5.3. Экспериментальные и расчетные параметры при диссоциации сферических частиц гидрата метана на лед и метан в сырой нефти.*

Код**	N	m_1 , г	T , К	D_{ice} , м ² /с	D_{por} , м ² /с	τ , ч	D_{oil} , м ² /с
К-1	8	2	268.55	$6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-15}$	1.5	$6 \cdot 10^{-10}$
К-2	8	2	263.75	$6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-15}$	1.4	$7 \cdot 10^{-10}$
К-3	8	2	259.35	$7 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-15}$	1.8	$6 \cdot 10^{-10}$
К-4	8	2	255.65	$5 \cdot 10^{-17}$	$9 \cdot 10^{-16}$	1.3	$5 \cdot 10^{-10}$
К-5	1	8	268.15	$5 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-15}$	1.0	$4 \cdot 10^{-9}$
К-6	1	8	264.35	$9 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-15}$	0.4	$8 \cdot 10^{-9}$
С-1	8	1	268.35	$2 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{-14}$	0.1	$4 \cdot 10^{-9}$
С-2	8	1	262.95	$1 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-15}$	0.8	$5 \cdot 10^{-9}$
С-3	8	1	259.55	$3 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-15}$	0.4	$7 \cdot 10^{-9}$
С-4	8	1	254.35	$1 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 10^{-15}$	0.9	$4 \cdot 10^{-9}$
С-5	1	8	262.35	$1 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-14}$	0.3	$7 \cdot 10^{-8}$

* В таблице N – это число тарелок с образцом, а m_1 – это масса образца на одной тарелке.

** Указан код эксперимента, в котором буква обозначает месторождение (К – Казанское; С – Снежное), а число – номер эксперимента.

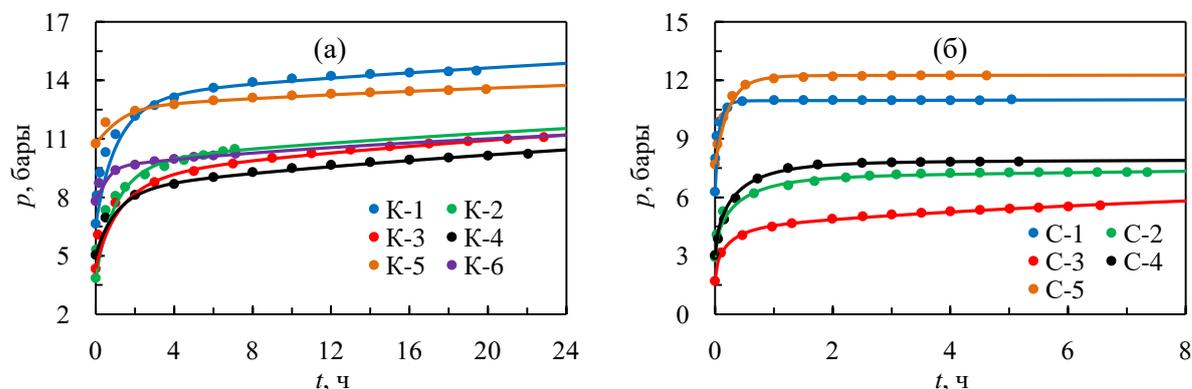


Рис. 5.16. Рост давления метана в реакторе вследствие диссоциации сферических частиц гидрата метана на лед и метан в сырой нефти из Казанского месторождения (а) и Снежного месторождения (б). Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – расчетные данные. Обозначения в рисуночных легендах соответствуют кодам экспериментов из таблицы 5.3.

p_{i-h-g} для метана рассчитывалось с помощью эмпирического уравнения из работы [410].

Факторы сжимаемости Z_{eq} и \bar{Z} для метана рассчитывались с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона.

Из рис. 5.16 видно, что экспериментальные данные очень хорошо описываются расчетными кривыми. Этот факт свидетельствует о том, что представленная модель верна. При этом следует учитывать, что в представленной модели не учитывается распределение

сферических частиц газового гидрата по размерам, а также в ней не учитывается распределение этих частиц по глубине погружения в слой нефти. Отсюда следует, что значения коэффициентов диффузии D_{ice} , D_{por} и D_{oil} для метана, которые приведены в таблице 5.3, нельзя считать абсолютно точными. Однако значения этих коэффициентов диффузии хорошо согласуются между собой по порядку величины в пределах каждого коэффициента. Таким образом, на основе данных, приведенных в таблице 5.3, можно определить только порядки величин коэффициентов диффузии D_{ice} , D_{por} и D_{oil} для метана.

Анализ данных, приведенных в таблице 5.3, показывает, что значения коэффициентов диффузии D_{ice} , D_{por} и D_{oil} для метана имеют порядки 10^{-17} – 10^{-16} , 10^{-15} – 10^{-14} и 10^{-10} – 10^{-9} м²/с соответственно. Важно отметить, что значения коэффициента диффузии D_{oil} для метана, приведенные в таблице 5.3, совпадают по порядку величины с типичными значениями этого коэффициента диффузии [156, 159, 162, 412–414]. Это подтверждает, что представленная модель является верной. Также важно отметить, что значения коэффициента диффузии D_{ice} для метана, приведенные в таблице 5.3, на 2–3 порядка меньше, чем значения этого коэффициента диффузии, определенные в предыдущем разделе и являющиеся значениями коэффициента молекулярной диффузии метана в чистом льду. Данный факт можно объяснить тем, что на молекулярную диффузию метана во льду влияет наличие нефти: различные компоненты нефти также диффундируют во льду, что приводит к замедлению молекулярной диффузии метана в нем. Кроме того, наличие нефти приводит к снижению значений коэффициента диффузии D_{por} для метана (см. таблицы 5.2 и 5.3), поскольку она заполняет систему пор в образующемся слое льда. Таким образом, слой льда, который образуется в ходе процесса диссоциации гидрата метана в нефти, является менее проницаемым для молекул метана, чем слой льда, который образуется в ходе процесса диссоциации гидрата метана в газовой фазе. Это приводит к тому, что наличие нефти усиливает проявление эффекта самоконсервации гидрата метана.

5.6. Выводы к пятой главе

1. Разработана кинетическая модель процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ. Установлено, что данный процесс лимитируется только интенсивностью массопереноса растворенного в воде газа к движущемуся фронту пленки газового гидрата. Главная особенность разработанной модели состоит в том, что в ней движущей силой процесса роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ является концентрационная движущая сила. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными

по кинетике роста пленок гидрата метана и гидрата диоксида углерода. Это сравнение показало, что разработанная модель корректно описывает экспериментальные данные. Кроме того, в результате этого сравнения была определена зависимость толщины пленки гидрата диоксида углерода от концентрационной движущей силы.

2. Разработана кинетическая модель образования газового гидрата из льда при постоянном давлении газа. В данной модели учтено, что кинетика образования газового гидрата из льда лимитируется только скоростью диффузии газа через слой газового гидрата. Отдельно рассмотрена диффузионная задача об образовании газового гидрата из сферической частицы льда, диффузионная задача об образовании газового гидрата из плоского слоя льда и диффузионная задача об образовании газового гидрата из льда цилиндрической формы. Для каждой из этих задач получено решение в рамках квазистационарного приближения. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике образования гидрата метана и гидрата диоксида углерода из ледяного порошка. В результате этого сравнения была определена температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии метана в гидрате метана и температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в гидрате диоксида углерода. Кроме того, в результате этого сравнения было установлено, что в объеме газового гидрата, который образуется из льда, отсутствует поровая структура. С учетом найденной температурной зависимости коэффициента молекулярной диффузии метана в гидрате метана показано, что образование гидрата метана из льда идет тем интенсивнее, чем ближе температура к температуре квадрупольной точки и чем выше давление метана.
3. Разработана кинетическая модель процесса образования газового гидрата из льда, учитывающая падение давления газа вследствие этого процесса, а также учитывающая, что кинетика образования газового гидрата из льда лимитируется только скоростью диффузии газа через слой газового гидрата. Отдельно рассмотрены диффузионные задачи об образовании газового гидрата из ледяного порошка и из плоского слоя льда. Для каждой из этих задач в рамках квазистационарного приближения получено решение, позволяющее рассчитать падение давления газа в газовой фазе. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике образования гидрата диоксида углерода из чистого ледяного порошка и ледяного порошка с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm, полученными при одной температуре. В результате этого сравнения были определены значения коэффициента молекулярной диффузии диоксида углерода в гидрате диоксида углерода, образованном из чистого льда и льда с добавкой SDS с массовой концентрацией 240 ppm. Исходя из этих

значений, было установлено, что молекулы SDS, находящиеся в газовом гидрате, влияют на скорость диффузии молекул газа через слой газового гидрата.

4. Разработана кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ, которая позволяет моделировать эффект самоконсервации газовых гидратов. В данной модели учтено, что образующийся слой льда имеет поровую структуру, которая изменяется в процессе диссоциации газового гидрата. Отдельно рассмотрена диффузионная задача о диссоциации сферической частицы газового гидрата, диффузионная задача о диссоциации плоского слоя газового гидрата и диффузионная задача о диссоциации газового гидрата цилиндрической формы. Для каждой из этих задач получено решение в рамках квазистационарного приближения. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с известными экспериментальными данными по кинетике диссоциации порошкообразного гидрата метана на лед и метан. В результате этого сравнения при различных температурах были оценены значения коэффициента молекулярной диффузии метана во льду и коэффициента диффузии метана через систему пор в образующемся слое льда. На основе этой оценки дано объяснение эффекту аномальной консервации гидрата метана.
5. Разработана кинетическая модель диссоциации газового гидрата на лед и газ в нефти. В данной модели учтено, что слой льда, который образуется в ходе процесса диссоциации газового гидрата, имеет изменяющуюся поровую структуру. Проведено сравнение расчетных данных, полученных в рамках разработанной модели, с имеющимися экспериментальными данными по кинетике диссоциации сферических частиц гидрата метана на лед и метан в сырой нефти. В результате этого сравнения были оценены значения коэффициента молекулярной диффузии метана во льду, коэффициента диффузии метана через систему пор в образующемся слое льда и коэффициента молекулярной диффузии метана в нефти. На основе этой оценки установлено, что эффект самоконсервации гидрата метана лучше проявляется в нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе процессы испарения и конденсации были отождествлены с обратимой гетерогенной химической реакцией, идущей на поверхности жидкости. Это позволило применить теорию химической кинетики для моделирования этих процессов. Так, моделирование этих процессов было проведено в рамках формальной кинетики химических реакций, а также в рамках теории активных столкновений. В результате было получено общее кинетическое уравнение, описывающее процессы испарения и конденсации и совпадающее в частном случае с формулой Герца–Кнудсена. Также в результате было получено выражение для коэффициента конденсации: коэффициент конденсации в рамках предложенного подхода напрямую связан с такой энергетической характеристикой поверхности жидкости, как величина энергетического барьера, который должна преодолеть молекула пара, чтобы проникнуть через поверхности жидкости из газовой фазы в жидкость. Из этого выражения, в частности, следует, что изменение энергетических характеристик поверхности жидкости путем внесения в нее различных добавок приводит к изменению коэффициента конденсации, а значит, и к изменению скоростей испарения и конденсации.

Главное достоинство полученного общего кинетического уравнения, описывающего процессы испарения и конденсации, состоит в том, что его можно использовать при постановке граничного условия на поверхности жидкости при рассмотрении задач, связанных с испарением и конденсацией. В частности, в настоящей работе была рассмотрена задача об испарении жидкости из трубки Стефана, задача об испарении сферической капли, а также задача об испарении сидячей капли, и во всех этих задачах полученное общее кинетическое уравнение использовалось при постановке граничного условия на поверхности жидкости. Это позволило разработать кинетические модели этих процессов, учитывающие внутреннюю кинетику процесса испарения. При этом в случае испарения сферической капли была получена формула для скорости этого процесса, которая является альтернативой формуле Фукса. Данная формула имеет более простой вид по сравнению с формулой Фукса, так как при ее выводе отсутствовало предположение о существовании кинетического слоя вблизи сферической капли, но при этом она не уступает ей по предсказательной силе. В случае испарения сидячей капли удалось разработать строгую кинетическую модель, которая лишена коррекционного параметра, зависящего от угла смачивания.

Процессы абсорбции и десорбции во многом схожи с процессами испарения и конденсации, и поэтому в настоящей работе для моделирования этих процессов также была применена теория химической кинетики. В результате в рамках формальной кинетики химических реакций было получено общее кинетическое уравнение, описывающее процессы

абсорбции и десорбции в системе газ–жидкость. Использование этого кинетического уравнения в случае физической абсорбции газа интенсивно перемешиваемой жидкостью позволило установить, что такая величина, как коэффициент физической абсорбции, является константой скорости реакции десорбции, температурная зависимость которой подчиняется уравнению Аррениуса, а не коэффициентом массоотдачи газа в жидкости. Проведенные экспериментальные исследования полностью подтвердили справедливость данного вывода. Кроме того, полученное кинетическое уравнение было использовано в настоящей работе при постановке граничного условия на поверхности раздела газ–жидкость, когда рассматривалась задача о растворении газа в неподвижном слое жидкости. В результате была разработана кинетическая модель этого процесса, которая учитывает внутреннюю кинетику процесса растворения газа в жидкости.

При нуклеации переход критического зародыша новой фазы через вершину энергетического барьера отождествим с движением активированного комплекса в теории химической кинетики. Это дало основание применить теорию активированного комплекса напрямую к моделированию нуклеации. В результате в настоящей работе в рамках данной теории было получено выражение для скорости нуклеации. Анализ показал, что в случае фазового перехода пар–жидкость это выражение можно использовать наравне с выражением для скорости нуклеации, полученным в рамках классической теории нуклеации, поскольку предсказательная сила этих выражений сопоставима при таком фазовом переходе. В случае фазового перехода жидкость–пар эти выражения приводят к практически идентичным результатам. В случае фазового перехода жидкость–кристалл предпочтительнее использовать выражение для скорости нуклеации, полученное в рамках теории активированного комплекса, поскольку оно содержит лишь один трудноопределяемый параметр, а не два, как выражение для скорости нуклеации, полученное в рамках классической теории нуклеации.

В настоящей работе также теоретически исследовались процессы образования и диссоциации газовых гидратов. В частности, были разработаны кинетические модели процессов роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ, образования газового гидрата из льда и диссоциации газового гидрата на лед и газ. При разработке кинетических моделей этих процессов учитывалось, что они идут за счет обратимой гетерогенной химической реакции образования/диссоциации газового гидрата. Однако анализ этих процессов показал, что кинетика данной реакции не влияет на их скорости: скорости этих процессов лимитируются только интенсивностью массопереноса молекул газа к фронту данной реакции. Важно отметить, что этот факт носит универсальный характер, и его следует учитывать при моделировании процессов образования и диссоциации газовых гидратов в различных случаях, так как это было сделано в настоящей работе.

Важной особенностью настоящей работы является то, что абсолютно все представленные в ней теоретические положения и кинетические модели были проверены посредством сопоставления с экспериментальными данными. Это сопоставление показало, что все теоретические предсказания настоящей работы находят свое экспериментальное подтверждение. Данный факт означает, что для решения ряда традиционных теплофизических задач можно применять подход, основанный на использовании методов химической кинетики. Такой подход существенно расширяет теоретический инструментарий для анализа теплофизических процессов. Таким образом, настоящая работа вносит существенный вклад в развитие теплофизики, предлагая новые теоретические подходы и решения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loaiciga H.A., Valdes J.B., Vogel R., Garvey J., Schwarz H. Global warming and the hydrologic cycle // *Journal of Hydrology*. 1996. V. 174. No. 1–2. P. 83–127.
2. Wang P.K. *Physics and Dynamics of Clouds and Precipitation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 468 p.
3. Chen X., Goodnight D., Gao Z., Cavusoglu A.H., Sabharwal N., DeLay M., Driks A., Sahin O. Scaling up nanoscale water-driven energy conversion into evaporation-driven engines and generators // *Nature Communications*. 2015. V. 6. Article 7346 (7 p.).
4. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Yu.Yu., Dutta Choudhury M., Dutta T. Evaporation of a droplet: from physics to applications // *Physics Reports*. 2019. V. 804. P. 1–56.
5. Shoeibi S., Rahbar N., Abedini Esfahlani A., Kargarsharifabad H. A review of techniques for simultaneous enhancement of evaporation and condensation rates in solar stills // *Solar Energy*. 2021. V. 225. P. 666–693.
6. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–333.
7. Рамм В.М. *Абсорбция газов*. 2-е издание. М.: Химия, 1976. 656 с.
8. Орехов И.И., Тимофеевский Л.С., Караван С.В. *Абсорбционные преобразователи теплоты*. Л.: Химия, 1989. 208 с.
9. Накоряков В.Е., Григорьева Н.И. *Неизотермическая абсорбция в термотрансформаторах*. Новосибирск: Наука, 2010. 114 с.
10. Zhang Z., Borhani T.N., Olabi A.G. Status and perspective of CO₂ absorption process // *Energy*. 2020. V. 205. Article 118057 (5 p.).
11. Pruppacher H.R., Klett J.D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. 2nd Edition. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. 976 p.
12. Zhang R., Khalizov A., Wang L., Hu M., Xu W. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere // *Chemical Reviews*. 2012. V. 112. No. 3. P. 1957–2011.
13. Stolzenburg D., Cai R., Blichner S.M., Kontkanen J., Zhou P., Makkonen R., Kerminen V.-M., Kulmala M., Riipinen I., Kangasluoma J. Atmospheric nanoparticle growth // *Reviews of Modern Physics*. 2023. V. 95. No. 4. Article 045002 (66 p.).
14. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 7. С. 664–705.
15. Kelton K.F., Greer A.L. *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology*. Amsterdam: Elsevier, 2010. 758 p.
16. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Vasheghani Farahani M., Takeya S., Ruppel C., Yang J.,

- English N.J., Schicks J.M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z.M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. No. 15. P. 5225–5309.
17. Манаков А.Ю., Стопорев А.С. Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 5. С. 566–600.
 18. Dong H., Wang J., Xie Z., Wang B., Zhang L., Shi Q. Potential applications based on the formation and dissociation of gas hydrates // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 143. Article 110928 (21 p.).
 19. Chong Z.R., Yang S.H.B., Babu P., Linga P., Li X.-S. Review of natural gas hydrates as an energy resource: prospects and challenges // *Applied Energy*. 2016. V. 162. P. 1633–1652.
 20. Vlasov V.A. Activated complex theory of nucleation // *The European Physical Journal E*. 2019. V. 42. No. 3. Article 36 (8 p.).
 21. Vlasov V.A. Modeling of evaporation and condensation processes: a chemical kinetics approach // *Heat and Mass Transfer*. 2019. V. 55. No. 6. P. 1661–1669.
 22. Vlasov V.A. Diffusion-kinetic model of gas hydrate film growth along the gas–water interface // *Heat and Mass Transfer*. 2019. V. 55. No. 12. P. 3537–3545.
 23. Sizikov A.A., Vlasov V.A., Stoporev A.S., Manakov A.Yu. Decomposition kinetics and self-preservation of methane hydrate particles in crude oil dispersions: experiments and theory // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. No. 12. P. 12353–12365.
 24. Vlasov V.A. Diffusion model of gas hydrate dissociation into ice and gas that takes into account the ice microstructure // *Chemical Engineering Science*. 2020. V. 215. Article 115443 (9 p.).
 25. Власов В.А., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Кинетика роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94. № 9. С. 1424–1426.
 26. Vlasov V.A. Diffusion-kinetic model of liquid evaporation from a Stefan tube: a solution to the Stefan diffusion problem // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2020. V. 163. Article 120379 (9 p.).
 27. Vlasov V.A. Simplified diffusion model of gas hydrate formation from ice // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2021. V. 165, Part B. Article 120701 (7 p.).
 28. Vlasov V.A. On a theory of mass transfer during the evaporation of a spherical droplet // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2021. V. 178. Article 121597 (4 p.).
 29. Skiba S.S., Vlasov V.A., Strukov D.A., Manakov A.Y. Self-preservation of small gas hydrate particles in oils under stirring: experimental results and computational model // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2022. V. 99. Article 104440 (9 p.).
 30. Madygulov M.Sh., Vlasov V.A. Physical gas absorption into a stirred liquid: a new kinetic model and experimental studies // *Heat and Mass Transfer*. 2023. V. 59. No. 8. P. 1397–1408.

31. Kreven D.V., Vlasov V.A. Diffusion model of gas hydrate formation from ice considering the gas pressure drop // *Results in Engineering*. 2023. V. 20. Article 101396 (7 p.).
32. Madygulov M.Sh., Vlasov V.A. Dissolution of gas in a stationary liquid layer: a diffusion-kinetic model and experimental studies // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2024. V. 227. Article 125562 (8 p.).
33. Vlasov V.A. Rigorous model of sessile droplet evaporation considering the kinetic factor // *Physical Review E*. 2025. V. 111. No. 5. Article 055104 (11 p.).
34. Власов В.А. Образование кристаллов из переохлажденной жидкости как переход активированных комплексов через потенциальный барьер // Тезисы докладов X Международной научной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”. Суздаль, 1–6 июля 2018 г. С. 405–406.
35. Власов В.А. Моделирование кинетики образования газового гидрата из льда // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием “Актуальные вопросы теплофизики, энергетики и гидрогазодинамики в условиях Арктики”, посвященной 85-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ и ЯАССР, д. т. н., профессора Э. А. Бондарева. Якутск, 12–17 июля 2021 г. С. 81–84.
36. Власов В.А. Математическая модель роста пленки газового гидрата вдоль поверхности раздела вода–газ // Тезисы докладов XI Международной научной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”. Иваново, 20–24 сентября 2021 г. С. 235.
37. Власов В.А. Моделирование кинетики диссоциации сферических частиц газового гидрата на лед и газ // Тезисы докладов XI Международной научной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения”. Иваново, 20–24 сентября 2021 г. С. 235–236.
38. Власов В.А. Моделирование процессов испарения и конденсации в рамках химической кинетики // Тезисы докладов и сообщений XVI Минского международного форума по тепло- и массообмену. Минск, 16–19 мая 2022 г. С. 290–294.
39. Власов В.А., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Скорость распространения пленки газового гидрата по поверхности раздела вода–газ // Тезисы докладов и сообщений XVI Минского международного форума по тепло- и массообмену. Минск, 16–19 мая 2022 г. С. 294–298.
40. Власов В.А. Нуклеация как переход активированных комплексов через потенциальный барьер // Материалы XVII Минского международного форума по тепло- и массообмену. Минск, 20–24 мая 2024 г. С. 197–199.
41. Власов В.А., Мадьгулов М.Ш. Новая модель физической абсорбции газа перемешиваемой жидкостью // Материалы XVII Минского международного форума по тепло- и

- массообмену. Минск, 20–24 мая 2024 г. С. 200–202.
42. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948. 584 с.
 43. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
 44. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. 3-е издание. М.: Химия, 1985. 592 с.
 45. Laidler K.J. Chemical Kinetics. 3rd Edition. New York: Harper & Row, 1987. 542 p.
 46. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. 2-е издание. М.: Высшая школа, 1988. 496 с.
 47. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 568 с.
 48. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 462 с.
 49. Wright M.R. An Introduction to Chemical Kinetics. Chichester: Wiley, 2004. 460 p.
 50. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. 2-е издание. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 534 с.
 51. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2009. 408 с.
 52. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2010. 504 с.
 53. де Донде Т., ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Книга принципов. М.: Metallurgia, 1984. 136 с.
 54. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 4-е издание. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2008. 408 с.
 55. Eyring H. The activated complex in chemical reactions // The Journal of Chemical Physics. 1935. V. 3. No. 2. P. 107–115.
 56. Eyring H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions // Chemical Reviews. 1935. V. 17. No. 1. P. 65–77.
 57. Evans M.G., Polanyi M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution // Transactions of the Faraday Society. 1935. V. 31. P. 875–894.
 58. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. 2-е издание. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2011. 568 с.

59. Persad A.H., Ward C.A. Expressions for the evaporation and condensation coefficients in the Hertz–Knudsen relation // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. No. 14. P. 7727–7767.
60. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Жаховский В.В., Анисимов С.И. Тепло- и массоперенос на межфазных поверхностях конденсат–пар // *Успехи физических наук*. 2021. Т. 191. № 2. С. 113–146.
61. Schrage R.W. *A Theoretical Study of Interphase Mass Transfer*. New York: Columbia University Press, 1953. 112 p.
62. Кучеров Р.Я., Рикенглаз Л.Э. О гидродинамических граничных условиях при испарении и конденсации // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1959. Т. 37. № 1 (7). С. 125–126.
63. Кучеров Р.Я., Рикенглаз Л.Э. К вопросу об измерении коэффициента конденсации // *Доклады Академии наук СССР*. 1960. Т. 133. № 5. С. 1130–1131.
64. Лабунцов Д.А. Анализ процессов испарения и конденсации // *Теплофизика высоких температур*. 1967. Т. 5. № 4. С. 647–654.
65. Муратова Т.М., Лабунцов Д.А. Кинетический анализ процессов испарения и конденсации // *Теплофизика высоких температур*. 1969. Т. 7. № 5. С. 959–967.
66. Ward C.A., Fang G. Expression for predicting liquid evaporation flux: statistical rate theory approach // *Physical Review E*. 1999. V. 59. No. 1. P. 429–440.
67. Matsumoto M., Yasuoka K., Kataoka Y. Molecular simulation of evaporation and condensation // *Fluid Phase Equilibria*. 1995. V. 104. P. 431–439.
68. Жаховский В.В., Анисимов С.И. Численное моделирование испарения жидкости методом молекулярной динамики // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1997. Т. 111. № 4. С. 1328–1346.
69. Cheng S., Lechman J.B., Plimpton S.J., Grest G.S. Evaporation of Lennard-Jones fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. No. 22. Article 224704 (13 p.).
70. Крюков А.П., Левашов В.Ю., Павлюкевич Н.В. Коэффициент конденсации: определения, современные экспериментальные и расчетные данные, оценка величины // *Инженерно-физический журнал*. 2014. Т. 87. № 1. С. 229–237.
71. Lotfi A., Vrabec J., Fischer J. Evaporation from a free liquid surface // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. V. 73. P. 303–317.
72. Nagayama G., Takematsu M., Mizuguchi H., Tsuruta T. Molecular dynamics study on condensation/evaporation coefficients of chain molecules at liquid–vapor interface // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. V. 143. No. 1. Article 014706 (9 p.).
73. Hołyst R., Litniewski M., Jakubczyk D. A molecular dynamics test of the Hertz–Knudsen equation for evaporating liquids // *Soft Matter*. 2015. V. 11. No. 36. P. 7201–7206.

74. Nagata Y., Usui K., Bonn M. Molecular mechanism of water evaporation // *Physical Review Letters*. 2015. V. 115. No. 23. Article 236102 (5 p.).
75. Liang Z., Chandra A., Bird E., Keblinski P. A molecular dynamics study of transient evaporation and condensation // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2020. V. 149. Article 119152 (9 p.).
76. Penner S.S. On the kinetics of evaporation // *The Journal of Physical Chemistry*. 1952. V. 56. No. 4. P. 475–479.
77. Penner S.S. Erratum to the paper on the kinetics of evaporation // *The Journal of Physical Chemistry*. 1961. V. 65. No. 4. P. 702.
78. Nagayama G., Tsuruta T. A general expression for the condensation coefficient based on transition state theory and molecular dynamics simulation // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. V. 118. No. 3. P. 1392–1399.
79. Stefan J. Ueber die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion // *Annalen der Physik*. 1890. B. 277. Nr. 12. S. 725–747.
80. Mitrovic J. Josef Stefan and his evaporation-diffusion tube—the Stefan diffusion problem // *Chemical Engineering Science*. 2012. V. 75. P. 279–281.
81. Lee C.Y., Wilke C.R. Measurements of vapor diffusion coefficient // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1954. V. 46. No. 11. P. 2381–2387.
82. Lugg G.A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air // *Analytical Chemistry*. 1968. V. 40. No. 7. P. 1072–1077.
83. Berezhnoi A.N., Semenov A.V. *Binary Diffusion Coefficients of Liquid Vapors in Gases*. New York: Begell House, 1997. 212 p.
84. Бородачева Ю.В., Лотхов В.А., Дильман В.В., Кулов Н.Н. Кинетика стационарного испарения однокомпонентных жидкостей в инертный газ // *Теоретические основы химической технологии*. 2011. Т. 45. № 6. С. 615–620.
85. Jaime M., Maisonet S.G., Ramírez C.A. Effect of liquid phase composition on the experimental determination of binary gas diffusivities in an isothermal Stefan diffusion column // *Chemical Engineering Communications*. 2020. V. 207. No. 12. P. 1658–1684.
86. Pieterse N., Focke W.W. Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapour pressures from thermogravimetric data // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 406. No. 1–2. P. 191–198.
87. Barontini F., Cozzani V. Assessment of systematic errors in measurement of vapor pressures by thermogravimetric analysis // *Thermochimica Acta*. 2007. V. 460. No. 1–2. P. 15–21.
88. Rong Y., Gregson C.M., Parker A. Thermogravimetric measurements of liquid vapor pressure // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012. V. 51. P. 25–30.

89. Parker A., Babas R. Thermogravimetric measurement of evaporation: data analysis based on the Stefan tube // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 595. P. 67–73.
90. Kendler R., Dreisbach F., Seif R., Pollak S., Petermann M. Method for estimating vapour pressures based on thermogravimetric measurements with a magnetic suspension balance // *Thermochimica Acta*. 2018. V. 664. P. 128–135.
91. Zghal I., Farjas J., Camps J., Dammak M., Roura P. Thermogravimetric measurement of the equilibrium vapour pressure: application to water and triethanolamine // *Thermochimica Acta*. 2018. V. 665. P. 92–101.
92. Szczotok A.M., Kjøniksen A.-L., Rodriguez J.F., Carmona M. The accurate diffusive model for predicting the vapor pressure of phase change materials by thermogravimetric analysis // *Thermochimica Acta*. 2019. V. 676. P. 64–70.
93. Ramírez C.A. Chemical engineering contributions resulting in an improved understanding of the Stefan diffusion column: a 150-year perspective // *Chemical Engineering Communications*. 2022. V. 209. No. 7. P. 988–1007.
94. Slattery J.C., Mhetar V.R. Unsteady-state evaporation and the measurement of a binary diffusion coefficient // *Chemical Engineering Science*. 1997. V. 52. No. 9. P. 1511–1515.
95. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*. 2nd Edition. New York: Wiley, 2002. 912 p.
96. Maxwell J.C. Theory of the wet bulb thermometer // Niven W.D. (ed.) *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. Volume 2. Cambridge: Cambridge University Press, 1890. P. 636–640.
97. Langmuir I. The dissociation of hydrogen into atoms. Part II. Calculation of the degree of dissociation and the heat of formation // *Journal of the American Chemical Society*. 1915. V. 37. No. 3. P. 417–458.
98. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Издательство Академии наук СССР, 1958. 92 с.
99. Loyalka S.K. Condensation on a spherical droplet, II // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. V. 87. No. 1. P. 216–224.
100. Chernyak V. The kinetic theory of droplet evaporation // *Journal of Aerosol Science*. 1995. V. 26. No. 6. P. 873–885.
101. Abramzon B., Sirignano W.A. Droplet vaporization model for spray combustion calculations // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1989. V. 32. No. 9. P. 1605–1618.
102. Козырев А.В., Ситников А.Г. Испарение сферической капли в газе среднего давления // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171. № 7. С. 765–774.
103. Yao G.F., Abdel-Khalik S.I., Ghiaasiaan S.M. An investigation of simple evaporation models used in spray simulations // *ASME Journal of Heat and Mass Transfer*. 2003. V. 125. No. 1. P.

- 179–182.
104. Dombrovsky L.A., Sazhin S.S. A simplified non-isothermal model for droplet heating and evaporation // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2003. V. 30. No. 6. P. 787–796.
 105. Яламов Ю.И., Кузьмин М.К. Скорость нестационарного испарения сферической капли с учетом скачков концентрации и температуры вблизи ее поверхности // *Журнал технической физики*. 2005. Т. 75. № 3. С. 30–35.
 106. Tonini S., Cossali G.E. An analytical model of liquid drop evaporation in gaseous environment // *International Journal of Thermal Sciences*. 2012. V. 57. P. 45–53.
 107. Chini S.F., Amirfazli A. Understanding the evaporation of spherical drops in quiescent environment // *Colloids and Surfaces A*. 2013. V. 432. P. 82–88.
 108. Sobac B., Talbot P., Haut B., Rednikov A., Colinet P. A comprehensive analysis of the evaporation of a liquid spherical drop // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 438. P. 306–317.
 109. Corpart M., Restagno F., Boulogne F. Analytical prediction of the temperature and the lifetime of an evaporating spherical droplet // *Colloids and Surfaces A*. 2023. V. 675. Article 132059 (8 p.).
 110. Antonov D.V., Shchepakina E.A., Sobolev V.A., Starinskaya E.M., Terekhov V.V., Strizhak P.A., Sazhin S.S. A new solution to a weakly non-linear heat conduction equation in a spherical droplet: basic idea and applications // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2024. V. 219. Article 124880 (10 p.).
 111. Erbil H.Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: a review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012. V. 170. No. 1–2. P. 67–86.
 112. Cazabat A.-M., Guéna G. Evaporation of macroscopic sessile droplets // *Soft Matter*. 2010. V. 6. No. 12. P. 2591–2612.
 113. Semenov S., Trybala A., Rubio R.G., Kovalchuk N., Starov V., Velarde M.G. Simultaneous spreading and evaporation: recent developments // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 206. P. 382–398.
 114. Brutin D., Starov V. Recent advances in droplet wetting and evaporation // *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47. No. 2. P. 558–585.
 115. Wilson S.K., D’Ambrosio H.-M. Evaporation of sessile droplets // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2023. V. 55. P. 481–509.
 116. Picknett R.G., Bexon R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977. V. 61. No. 2. P. 336–350.
 117. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. 2-е издание. Л.: Государственное

- издательство физико-математической литературы, 1963. 360 с.
118. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Contact line deposits in an evaporating drop // *Physical Review E*. 2000. V. 62. No. 1. P. 756–765.
 119. Popov Y.O. Evaporative deposition patterns: spatial dimensions of the deposit // *Physical Review E*. 2005. V. 71. No. 3. Article 036313 (17 p.).
 120. Савенко О.А., Лебедев-Степанов П.В. Квазистационарное испарение малой капли жидкости на плоской подложке: аналитическое решение в биполярных координатах // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 3. С. 328–337.
 121. Bourgès-Monnier C., Shanahan M.E.R. Influence of evaporation on contact angle // *Langmuir*. 1995. V. 11. No. 7. P. 2820–2829.
 122. Rowan S.M., Newton M.I., McHale G. Evaporation of microdroplets and the wetting of solid surfaces // *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. V. 99. No. 35. P. 13268–13271.
 123. Hu H., Larson R.G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. V. 106. No. 6. P. 1334–1344.
 124. Hu D., Wu H., Liu Z. Effect of liquid–vapor interface area on the evaporation rate of small sessile droplets // *International Journal of Thermal Sciences*. 2014. V. 84. P. 300–308.
 125. Chini S.F., Amirfazli A. Resolving an ostensible inconsistency in calculating the evaporation rate of sessile drops // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 243. P. 121–128.
 126. Hu H., Larson R.G. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet // *Langmuir*. 2005. V. 21. No. 9. P. 3972–3980.
 127. Barash L.Yu. Marangoni convection in an evaporating droplet: analytical and numerical descriptions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. V. 102. P. 445–454.
 128. Sefiane K., Bennacer R. An expression for droplet evaporation incorporating thermal effects // *Journal of Fluid Mechanics*. 2011. V. 667. P. 260–271.
 129. Cossali G.E., Tonini S. Analytical solutions for modelling the evaporation of sessile drops // *Applied Mathematical Modelling*. 2023. V. 114. P. 61–77.
 130. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
 131. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition. New York: Wiley, 1999. 684 p.
 132. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 224 с.
 133. Cussler E.L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3rd Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 654 p.
 134. Eimer D.A. *Gas Treating: Absorption Theory and Practice*. Chichester: Wiley, 2014. 438 p.
 135. Whitman W.G. The two-film theory of gas absorption // *Chemical and Metallurgical Engineering*. 1923. V. 29. No. 4. P. 146–148.
 136. Lewis W.K., Whitman W.G. Principles of gas absorption // *Industrial & Engineering Chemistry*.

1924. V. 16. No. 12. P. 1215–1220.
137. Higbie R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure // Transactions of the American Institute of Chemical Engineers. 1935. V. 31. No. 2. P. 365–389.
138. Кишиневский М.Х., Памфилов А.В. О кинетике абсорбции // Журнал прикладной химии. 1949. Т. 22. № 11. С. 1173–1182.
139. Кишиневский М.Х. О кинетике абсорбции в условиях интенсивного перемешивания // Журнал прикладной химии. 1951. Т. 24. № 5. С. 542–547.
140. Danckwerts P.V. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption // Industrial & Engineering Chemistry. 1951. V. 43. No. 6. P. 1460–1467.
141. Hanratty T.J. Turbulent exchange of mass and momentum with a boundary // AIChE Journal. 1956. V. 2. No. 3. P. 359–362.
142. Dobbins W.E. The nature of the oxygen transfer coefficient in aeration systems // McCabe J., Eckenfelder W.W. (eds.) Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes. Volume 1. Aerobic Oxidation. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956. P. 141–148.
143. Toor H.L., Marchello J.M. Film-penetration model for mass and heat transfer // AIChE Journal. 1958. V. 4. No. 1. P. 97–101.
144. Perlmutter D.D. Surface-renewal models in mass transfer // Chemical Engineering Science. 1961. V. 16. No. 3–4. P. 287–296.
145. Harriott P. A random eddy modification of the penetration theory // Chemical Engineering Science. 1962. V. 17. No. 3. P. 149–154.
146. Marchello J.M., Toor H.L. A mixing model for transfer near a boundary // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1963. V. 2. No. 1. P. 8–12.
147. Ruckenstein E. Some remarks on renewal models // Chemical Engineering Science. 1963. V. 18. No. 4. P. 233–241.
148. King C.J. Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas–liquid interface // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1966. V. 5. No. 1. P. 1–8.
149. Fortescue G.E., Pearson J.R.A. On gas absorption into a turbulent liquid // Chemical Engineering Science. 1967. V. 22. No. 9. P. 1163–1176.
150. Banerjee S., Scott D.S., Rhodes E. Mass transfer to falling wavy liquid films in turbulent flow // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1968. V. 7. No. 1. P. 22–27.
151. Lamont J.C., Scott D.S. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid // AIChE Journal. 1970. V. 16. No. 4. P. 513–519.
152. Guha C., Roy S.C. A multi-parameter model for absorption // Chemical Engineering & Technology. 1991. V. 14. No. 6. P. 379–385.
153. Huang H., Chatterjee S.G. Transient physical gas absorption in a stirred liquid using the surface

- renewal model of mass transfer // *Chemical Engineering Science*. 2021. V. 234. Article 116449 (14 p.).
154. Upreti S.R., Mehrotra A.K. Experimental determination of gas diffusivity in liquids—a review // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 99. No. 6. P. 1239–1267.
 155. Khalifi M. On experimental estimation of molecular diffusion coefficient of gaseous solvents in bitumen // *Fuel*. 2021. V. 302. Article 121126 (12 p.).
 156. Zhang Y.P., Hyndman C.L., Maini B.B. Measurement of gas diffusivity in heavy oils // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2000. V. 25. No. 1–2. P. 37–47.
 157. Upreti S.R., Mehrotra A.K. Diffusivity of CO₂, CH₄, C₂H₆ and N₂ in Athabasca bitumen // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2002. V. 80. No. 1. P. 116–125.
 158. Etminan S.R., Maini B.B., Chen Z., Hassanzadeh H. Constant-pressure technique for gas diffusivity and solubility measurements in heavy oil and bitumen // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. No. 1. P. 533–549.
 159. Tharanivasan A.K., Yang C., Gu Y. Measurements of molecular diffusion coefficients of carbon dioxide, methane, and propane in heavy oil under reservoir conditions // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. No. 6. P. 2509–2517.
 160. Rasmussen M.L., Civan F. Parameters of gas dissolution in liquids obtained by isothermal pressure decay // *AIChE Journal*. 2009. V. 55. No. 1. P. 9–23.
 161. Etminan S.R., Pooladi-Darvish M., Maini B.B., Chen Z. Modeling the interface resistance in low soluble gaseous solvents-heavy oil systems // *Fuel*. 2013. V. 105. P. 672–687.
 162. Yang Z., Dong M., Gong H., Li Y. Determination of mass transfer coefficient of methane in heavy oil-saturated unconsolidated porous media using constant-pressure technique // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. No. 25. P. 7390–7400.
 163. Slezov V.V. *Kinetics of First-order Phase Transitions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 430 p.
 164. Скрипов В.П., Коверда В.П. *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*. М.: Наука, 1984. 232 с.
 165. Debenedetti P.G. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton: Princeton University Press, 1996. 428 p.
 166. Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Oxford: Butterworth–Heinemann, 2000. 550 p.
 167. Schmelzer J.W.P. (ed.) *Nucleation Theory and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 472 p.
 168. Gibbs J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances // Longley W.R., Van Name R.G. (eds.) *The Collected Works of J. Willard Gibbs. Volume 1. Thermodynamics*. New York: Longmans, Green and Co., 1928. P. 55–353.

169. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1926. B. 119. S. 277–301.
170. Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1927. B. 125. S. 236–242.
171. Kaischew R., Stranski I.N. Zur kinetischen Ableitung der Keimbildungsgeschwindigkeit // Zeitschrift für Physikalische Chemie B. 1934. B. 26. S. 317–326.
172. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Annalen der Physik. 1935. B. 416. Nr. 8. S. 719–752.
173. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525–538.
174. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Издательство Академии наук СССР, 1945. 424 с.
175. Аникин Г.В., Власов В.А. Сравнение теорий ион-индуцированной нуклеации // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 27–32.
176. Власов В.А. Работа образования кластера новой фазы, который находится в однородном внешнем электрическом поле и поле иона вне кластера // Письма в Журнал технической физики. 2022. Т. 48. № 6. С. 48–50.
177. Hale B.N. Application of a scaled homogeneous nucleation-rate formalism to experimental data at $T \ll T_c$ // Physical Review A. 1986. V. 33. No. 6. P. 4156–4163.
178. Oxtoby D.W. Homogeneous nucleation: theory and experiment // Journal of Physics: Condensed Matter. 1992. V. 4. No. 38. P. 7627–7650.
179. Wölk J., Strey R., Heath C.H., Wyslouzil B.E. Empirical function for homogeneous water nucleation rates // The Journal of Chemical Physics. 2002. V. 117. No. 10. P. 4954–4960.
180. Nadykto A.B., Yu F. Simple correction to the classical theory of homogeneous nucleation // The Journal of Chemical Physics. 2005. V. 122. No. 10. Article 104511 (5 p.).
181. Karthika S., Radhakrishnan T.K., Kalaichelvi P. A review of classical and nonclassical nucleation theories // Crystal Growth & Design. 2016. V. 16. No. 11. P. 6663–6681.
182. Dillmann A., Meier G.E.A. Homogeneous nucleation of supersaturated vapors // Chemical Physics Letters. 1989. V. 160. No. 1. P. 71–74.
183. Dillmann A., Meier G.E.A. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase // The Journal of Chemical Physics. 1991. V. 94. No. 5. P. 3872–3884.
184. Laaksonen A., Ford I.J., Kulmala M. Revised parametrization of the Dillmann–Meier theory of homogeneous nucleation // Physical Review E. 1994. V. 49. No. 6. P. 5517–5524.
185. Girshick S.L., Chiu C.-P. Kinetic nucleation theory: a new expression for the rate homogeneous

- nucleation from an ideal supersaturated vapor // *The Journal of Chemical Physics*. 1990. V. 93. No. 2. P. 1273–1277.
186. Girshick S.L. Comment on: “Self-consistency correction to homogeneous nucleation theory” // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. V. 94. No. 1. P. 826–827.
 187. Kalikmanov V.I., van Dongen M.E.H. Self-consistent cluster approach to the homogeneous kinetic nucleation theory // *Physical Review E*. 1993. V. 47. No. 5. P. 3532–3539.
 188. Wilemski G. The Kelvin equation and self-consistent nucleation theory // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. V. 103. No. 3. P. 1119–1126.
 189. Gránásy L. Diffuse interface theory of nucleation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1993. V. 162. No. 3. P. 301–303.
 190. Gránásy L., Egry I., Ratke L., Herlach D.M. On the diffuse interface theory of nucleation // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1994. V. 30. No. 5. P. 621–626.
 191. Gránásy L. Diffuse interface theory for homogeneous vapor condensation // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. V. 104. No. 13. P. 5188–5198.
 192. Schenter G.K., Kathmann S.M., Garrett B.C. Dynamical nucleation theory: a new molecular approach to vapor–liquid nucleation // *Physical Review Letters*. 1999. V. 82. No. 17. P. 3484–3487.
 193. Reguera D., Reiss H. Extended modified liquid drop–dynamical nucleation theory (EMLD–DNT) approach to nucleation: a new theory // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. No. 51. P. 19831–19842.
 194. Rasmussen D.H. Energetics of homogeneous nucleation – approach to a physical spinodal // *Journal of Crystal Growth*. 1982. V. 56. No. 1. P. 45–55.
 195. Rasmussen D.H., Liang M.-T., Esen E., Appleby M.R. Nucleation in condensation // *Langmuir*. 1992. V. 8. No. 7. P. 1868–1877.
 196. Oxtoby D.W., Evans R. Nonclassical nucleation theory for the gas–liquid transition // *The Journal of Chemical Physics*. 1988. V. 89. No. 12. P. 7521–7530.
 197. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Gas–liquid nucleation in Lennard-Jones fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. V. 94. No. 6. P. 4472–4478.
 198. Bagdassarian C.K., Oxtoby D.W. Crystal nucleation and growth from the undercooled liquid: a nonclassical piecewise parabolic free-energy model // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. V. 100. No. 3. P. 2139–2148.
 199. Shen Y.C., Oxtoby D.W. Nucleation of Lennard-Jones fluids: a density functional approach // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. V. 105. No. 15. P. 6517–6524.
 200. Ghosh S., Ghosh S.K. Homogeneous nucleation in vapor–liquid phase transition of Lennard-Jones fluids: a density functional theory approach // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. V.

134. No. 2. Article 024502 (8 p.).
201. Sekine M., Yasuoka K., Kinjo T., Matsumoto M. Liquid–vapor nucleation simulation of Lennard-Jones fluid by molecular dynamics method // *Fluid Dynamics Research*. 2008. V. 40. No. 7–8. P. 597–605.
202. Chkonia G., Wölk J., Strey R., Wedekind J., Reguera D. Evaluating nucleation rates in direct simulations // *The Journal of Chemical Physics*. 2009. V. 130. No. 6. Article 064505 (6 p.).
203. Anwar J., Zahn D. Uncovering molecular processes in crystal nucleation and growth by using molecular simulation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. V. 50. No. 9. P. 1996–2013.
204. Tanaka K.K., Tanaka H., Yamamoto T., Kawamura K. Molecular dynamics simulations of nucleation from vapor to solid composed of Lennard-Jones molecules // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. No. 20. Article 204313 (13 p.).
205. Sanz E., Vega C., Espinosa J.R., Caballero-Bernal R., Abascal J.L.F., Valeriani C. Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. No. 40. P. 15008–15017.
206. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
207. Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. 96 с.
208. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
209. Sloan E.D., Koh C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd Edition. Boca Raton: CRC Press, 2008. 748 p.
210. Rossi F., Gambelli A.M. Thermodynamic phase equilibrium of single-guest hydrate and formation data of hydrate in presence of chemical additives: a review // *Fluid Phase Equilibria*. 2021. V. 536. Article 112958 (69 p.).
211. Madygulov M.Sh., Vlasov V.A. Kinetics of methane hydrate formation from stirred aqueous NaCl solutions // *Chemical Engineering Research and Design*. 2024. V. 202. P. 267–271.
212. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Механизм разложения газовых гидратов при давлении 0.1 МПа // *Доклады Академии наук*. 2003. Т. 389. № 6. С. 803–806.
213. Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов пропана при $T < 273$ К // *Доклады Академии наук*. 2007. Т. 417. № 2. С. 217–220.
214. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Zavodovsky A.G. Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point // *Chemical Engineering Science*. 2009. V. 64. No. 6. P. 1160–1166.

215. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A., Kwon V.G. Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P – T phase diagram // *Chemical Engineering Science*. 2010. V. 65. No. 2. P. 906–914.
216. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A. Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273 K // *Chemical Engineering Science*. 2011. V. 66. No. 1. P. 73–77.
217. Ohno H., Oyabu I., Iizuka Y., Hondoh T., Narita H., Nagao J. Dissociation behavior of C_2H_6 hydrate at temperatures below the ice point: melting to liquid water followed by ice nucleation // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2011. V. 115. No. 32. P. 8889–8894.
218. Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Нестеров А.Н., Решетников А.М. Изучение метастабильного равновесия переохлажденная вода–газовый гидрат–газ методом импульсного ЯМР // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1814–1818.
219. Drachuk A.O., Melnikov V.P., Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu. Dissociation behavior of “dry water” C_3H_8 hydrate below the ice point: effect of phase state of unreacted residual water on a mechanism of gas hydrates dissociation // *Journal of Energy Chemistry*. 2015. V. 24. No. 3. P. 309–314.
220. Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Vlasov V.A., Zavodovsky A.G. Study of gas hydrate metastability and its decay for hydrate samples containing unreacted supercooled liquid water below the ice melting point using pulse NMR // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 137. P. 287–292.
221. Власов В.А., Нестеров А.Н. Механизмы диссоциации газовых гидратов в области отрицательных температур // *Материалы Пятой конференции геокриологов России*. Москва, 14–17 июня 2016 г. Т. 3. С. 147–150.
222. Kashchiev D., Firoozabadi A. Driving force for crystallization of gas hydrates // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 241. No. 1–2. P. 220–230.
223. Kashchiev D., Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 243. No. 3–4. P. 476–489.
224. Kashchiev D., Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V. 250. No. 3–4. P. 499–515.
225. Vlasov V.A. Formation and dissociation of gas hydrate in terms of chemical kinetics // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2013. V. 110. No. 1. P. 5–13.
226. Ribeiro C.P., Lage P.L.C. Modelling of hydrate formation kinetics: state-of-the-art and future directions // *Chemical Engineering Science*. 2008. V. 63. No. 8. P. 2007–2034.
227. Манаков А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В., Нестеров А.Н., Фесенко Е.Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. №

9. C. 845–869.
228. Yin Z., Khurana M., Tan H.K., Linga P. A review of gas hydrate growth kinetic models // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 342. P. 9–29.
229. Ke W., Svartaas T.M., Chen D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2019. V. 61. P. 169–196.
230. Taylor C.J., Miller K.T., Koh C.A., Sloan E.D. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface // *Chemical Engineering Science*. 2007. V. 62. No. 23. P. 6524–6533.
231. Molokitina N.S., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M. Carbon dioxide hydrate formation with SDS: further insights into mechanism of gas hydrate growth in the presence of surfactant // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 1400–1411.
232. Li S.-L., Sun C.-Y., Liu B., Feng X.-J., Li F.-G., Chen L.-T., Chen G.-J. Initial thickness measurements and insights into crystal growth of methane hydrate film // *AIChE Journal*. 2013. V. 59. No. 6. P. 2145–2154.
233. Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D. Methane hydrate film growth kinetics // *Fluid Phase Equilibria*. 2001. V. 185. No. 1–2. P. 65–75.
234. Sun C.-Y., Chen G.-J., Ma C.-F., Huang Q., Luo H., Li Q.-P. The growth kinetics of hydrate film on the surface of gas bubble suspended in water or aqueous surfactant solution // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V. 306. No. 2. P. 491–499.
235. Peng B.Z., Dandekar A., Sun C.Y., Luo H., Ma Q.L., Pang W.X., Chen G.J. Hydrate film growth on the surface of a gas bubble suspended in water // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007. V. 111. No. 43. P. 12485–12493.
236. Tanaka R., Sakemoto R., Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrates formed at the interface of liquid water and gaseous methane, ethane, or propane: variations in crystal morphology // *Crystal Growth & Design*. 2009. V. 9. No. 5. P. 2529–2536.
237. Beltrán J.G., Servio P. Morphological investigations of methane-hydrate films formed on a glass surface // *Crystal Growth & Design*. 2010. V. 10. No. 10. P. 4339–4347.
238. Saito K., Kishimoto M., Tanaka R., Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrate at the interface between hydrocarbon gas mixture and liquid water // *Crystal Growth & Design*. 2011. V. 11. No. 1. P. 295–301.
239. Wu R., Kozielski K.A., Hartley P.G., May E.F., Boxall J., Maeda N. Methane–propane mixed gas hydrate film growth on the surface of water and Luvicap EG solutions // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. No. 5. P. 2548–2554.
240. Kitamura M., Mori Y.H. Clathrate-hydrate film growth along water/methane phase boundaries—an observational study // *Crystal Research & Technology*. 2013. V. 48. No. 8. P. 511–519.

241. Li S.-L., Sun C.-Y., Liu B., Li Z.-Y., Chen G.-J., Sum A.K. New observations and insights into the morphology and growth kinetics of hydrate films // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. Article 4129 (6 p.).
242. Daniel-David D., Guerton F., Dicharry C., Torr  J.-P., Broseta D. Hydrate growth at the interface between water and pure or mixed CO₂/CH₄ gases: influence of pressure, temperature, gas composition and water-soluble surfactants // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 132. P. 118–127.
243. Liu Z., Li H., Chen L., Sun B. A new model of and insight into hydrate film lateral growth along the gas–liquid interface considering natural convection heat transfer // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. No. 2. P. 2053–2063.
244. Adamova T.P., Skiba S.S., Manakov A.Yu., Misyura S.Y. Growth rate of CO₂ hydrate film on water–oil and water–gaseous CO₂ interface // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2023. V. 56. P. 266–272.
245. Mori Y.H. Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: application of a simplified heat transfer model // *Journal of Crystal Growth*. 2001. V. 223. No. 1–2. P. 206–212.
246. Mochizuki T., Mori Y.H. Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries—numerical heat-transfer study // *Journal of Crystal Growth*. 2006. V. 290. No. 2. P. 642–652.
247. Mochizuki T., Mori Y.H. Simultaneous mass and heat transfer to/from the edge of a clathrate-hydrate film causing its growth along a water/guest-fluid phase boundary // *Chemical Engineering Science*. 2017. V. 171. P. 61–75.
248. Moudrakovski I.L., Sanchez A.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Nucleation and growth of hydrates on ice surfaces: new insights from ¹²⁹Xe NMR experiments with hyperpolarized xenon // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. No. 49. P. 12338–12347.
249. Henning R.W., Schultz A.J., Thieu V., Halpern Y. Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: formation from deuterated ice // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2000. V. 104. No. 21. P. 5066–5071.
250. Halpern Y., Thieu V., Henning R.W., Wang X., Schultz A.J. Time-resolved in situ neutron diffraction studies of gas hydrate: transformation of structure II (sII) to structure I (sI) // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. V. 123. No. 51. P. 12826–12831.
251. Fujii K., Kondo W. Kinetics of the hydration of tricalcium silicate // *Journal of the American Ceramic Society*. 1974. V. 57. No. 11. P. 492–497.
252. Wang X., Schultz A.J., Halpern Y. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline

- deuterated ice // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002. V. 106. No. 32. P. 7304–7309.
253. Froment G.F., Bischoff K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd Edition. New York: Wiley, 1990. 804 p.
254. Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatin A.N., Hansen T. Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. No. 37. P. 10299–10311.
255. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. No. 26. P. 13283–13295.
256. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Рафикова Г.Р. О применимости квазистационарного решения уравнения диффузии в слое гидрата, образующегося на границе контакта газ–лед (вода) // *Теоретические основы химической технологии*. 2018. Т. 52. № 4. С. 458–465.
257. Чиглинцева А.С., Русинов А.А. Образование гидратного слоя на границе контакта газ–вода (лед) // *Инженерно-физический журнал*. 2019. Т. 92. № 6. С. 2439–2448.
258. Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования газового гидрата из ледяного порошка // *Теоретические основы химической технологии*. 2012. Т. 46. № 6. С. 612–619.
259. Vlasov V.A. Diffusion model of gas hydrate formation from ice // *Heat and Mass Transfer*. 2016. V. 52. No. 3. P. 531–537.
260. Takeya S., Hondoh T., Uchida T. *In situ* observation of CO₂ hydrate by X-ray diffraction // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2000. V. 912. P. 973–982.
261. Kawamura T., Komai T., Yamamoto Y., Nagashima K., Ohga K., Higuchi K. Growth kinetics of CO₂ hydrate just below melting point of ice // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 234. No. 1. P. 220–226.
262. Falenty A., Genov G., Hansen T.C., Kuhs W.F., Salamatin A.N. Kinetics of CO₂ hydrate formation from water frost at low temperatures: experimental results and theoretical model // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115. No. 10. P. 4022–4032.
263. Luzi M., Schicks J.M., Naumann R., Erzinger J. Systematic kinetic studies on mixed gas hydrates by Raman spectroscopy and powder X-ray diffraction // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012. V. 48. P. 28–35.
264. Falenty A., Salamatin A.N., Kuhs W.F. Kinetics of CO₂-hydrate formation from ice powders: data summary and modeling extended to low temperatures // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. No. 16. P. 8443–8457.
265. Susilo R., Ripmeester J.A., Englezos P. Methane conversion rate into structure H hydrate crystals from ice // *AIChE Journal*. 2007. V. 53. No. 9. P. 2451–2460.

266. Gainey S.R., Elwood Madden M.E. Kinetics of methane clathrate formation and dissociation under Mars relevant conditions // *Icarus*. 2012. V. 218. No. 1. P. 513–524.
267. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Драчук А.О., Молокитина Н.С., Решетников А.М. Образование гидратов пропана в замороженной “сухой воде” // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 10. С. 1552–1558.
268. Ambuehl D., Elwood Madden M. CO₂ hydrate formation and dissociation rates: application to Mars // *Icarus*. 2014. V. 234. P. 45–52.
269. Liu J., Liang D. Investigation on methane hydrate formation in silica gel particles below the freezing point // *RSC Advances*. 2019. V. 9. No. 26. P. 15022–15032.
270. Zhang X., Li J., Wu Q., Wang Y., Wang J., Li Y. Effect of initial pressure on the formation of carbon dioxide hydrate in frozen quartz sand // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. No. 11. P. 11346–11352.
271. Zhang X., Li J., Wang J., Wu Q., Wang Y., Yao Z. Experimental study on formation characteristics of carbon dioxide hydrate in frozen porous media // *International Journal of Green Energy*. 2021. V. 18. No. 7. P. 687–696.
272. Zhang X., Li J., Wu Q., Wang J., Wang Y., Li Y. Influence of pressure on the formation process of CH₄ hydrate in porous media below the freezing point // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2021. V. 40. No. 4. Article e13601 (8 p.).
273. Zhang X., Zhang M., Yang H., Li J., Li Y., Wu Q. Experimental study on the formation characteristics of CO₂ hydrate in porous media below the freezing point: influence of particle size and temperature on the formation process and storage capacity // *Energy Science & Engineering*. 2022. V. 10. No. 4. P. 1164–1176.
274. Zhang X., Zhang M., Li P., Li J., Wang Y., Wu Q. Cooperative effect of surfactant and porous media on CO₂ hydrate formation and capacity of gas storage // *Fuel*. 2022. V. 329. Article 125494 (9 p.).
275. Yakushev V.S., Istomin V.A. Gas-hydrates self-preservation effect // Maeno N., Hondoh T. (eds.) *Physics and Chemistry of Ice*. Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. P. 136–140.
276. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Preservation of methane hydrate at 1 atm // *Energy & Fuels*. 2001. V. 15. No. 2. P. 499–501.
277. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. No. 9. P. 1756–1762.
278. Takeya S., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001. V. 105. No. 42. P. 9756–9759.

279. Takeya S., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 237–239, Part 1. P. 379–382.
280. Komai T., Kang S.-P., Yoon J.-H., Yamamoto Y., Kawamura T., Ohtake M. In situ Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. No. 23. P. 8062–8068.
281. Giavarini C., Maccioni F. Self-preservation at low pressures of methane hydrates with various gas contents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004. V. 43. No. 20. P. 6616–6621.
282. Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K., Hansen T. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. V. 6. No. 21. P. 4917–4920.
283. Takeya S., Uchida T., Nagao J., Ohmura R., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Narita H. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation // *Chemical Engineering Science*. 2005. V. 60. No. 5. P. 1383–1387.
284. Shimada W., Takeya S., Kamata Y., Uchida T., Nagao J., Ebinuma T., Narita H. Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. No. 12. P. 5802–5807.
285. Takeya S., Ripmeester J.A. Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. No. 7. P. 1276–1279.
286. Falenty A., Kuhs W.F. “Self-preservation” of CO₂ gas hydrates—surface microstructure and ice perfection // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V. 113. No. 49. P. 15975–15988.
287. Takeya S., Ripmeester J.A. Anomalous preservation of CH₄ hydrate and its dependence on the morphology of hexagonal ice // *ChemPhysChem*. 2010. V. 11. No. 1. P. 70–73.
288. Ohno H., Narita H., Nagao J. Different modes of gas hydrate dissociation to ice observed by microfocus X-ray computed tomography // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. V. 2. No. 3. P. 201–205.
289. Ohno H., Nishimura O., Suzuki K., Narita H., Nagao J. Morphological and compositional characterization of self-preserved gas hydrates by low-vacuum scanning electron microscopy // *ChemPhysChem*. 2011. V. 12. No. 9. P. 1661–1665.
290. Sun D., Shimono Y., Takeya S., Ohmura R. Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate at temperatures below the water freezing point under atmospheric pressure // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. No. 24. P. 13854–13858.
291. Takeya S., Yoneyama A., Ueda K., Mimachi H., Takahashi M., Sano K., Hyodo K., Takeda T., Gotoh Y. Anomalously preserved clathrate hydrate of natural gas in pellet form at 253 K // *The*

- Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. No. 26. P. 13842–13848.
292. Nakoryakov V.E., Misyura S.Ya. The features of self-preservation for hydrate systems with methane // *Chemical Engineering Science*. 2013. V. 104. P. 1–9.
 293. Falenty A., Kuhs W.F., Glockzin M., Rehder G. “Self-preservation” of CH₄ hydrates for gas transport technology: pressure–temperature dependence and ice microstructures // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. No. 10. P. 6275–6283.
 294. Mimachi H., Takeya S., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Gotoh Y., Murayama T. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate // *Chemical Engineering Science*. 2014. V. 118. P. 208–213.
 295. Mimachi H., Takahashi M., Takeya S., Gotoh Y., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Murayama T. Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. No. 8. P. 4827–4834.
 296. 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” // *Доклады Академии наук*. 2016. Т. 466. № 5. С. 554–558.
 297. Takeya S., Muromachi S., Yamamoto Y., Umeda H., Matsuo S. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions // *Fluid Phase Equilibria*. 2016. V. 413. P. 137–141.
 298. Шагапов В.Ш., Тазетдинов Б.И. К теории разложения метастабильного газогидрата // *Теоретические основы химической технологии*. 2013. Т. 47. № 4. С. 454–463.
 299. Vlasov V.A. Diffusion model of gas hydrate dissociation into ice and gas: simulation of the self-preservation effect // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2016. V. 102. P. 631–636.
 300. Власов В.А. Математическая модель эффекта самоконсервации газовых гидратов // *Инженерно-физический журнал*. 2019. Т. 92. № 6. С. 2449–2457.
 301. Misyura S.Y. The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. Article 30324 (10 p.).
 302. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A., Aladko E.Ya. Unusual self-preservation of methane hydrate in oil suspensions // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. No. 2. P. 794–802.
 303. Lv Y.-N., Jia M.-L., Chen J., Sun C.-Y., Gong J., Chen G.-J., Liu B., Ren N., Guo S.-D., Li Q.-P. Self-preservation effect for hydrate dissociation in water + diesel oil dispersion systems // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. No. 9. P. 5563–5572.
 304. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A. Self-preservation of gas hydrate particles suspended in crude oils and liquid hydrocarbons: role of preparation method, dispersion media, and hydrate former // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. No. 11. P. 9014–9021.

305. Stoporev A.S., Sizikov A.A., Cheshkova T.V., Loskutova A.O., Grinko A.A., Yarkova E.A., Semenov A.P., Manakov A.Yu., Vinokurov V.A. Influence of fractions isolated from crude oils and refined petroleum product on decomposition process of methane hydrate // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. No. 11. P. 11279–11288.
306. Smith P.N., Ward R.G. The evaporation of liquid iron alloys under vacuum // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1966. V. 5. No. 2. P. 77–92.
307. Ewing C.T., Stern K.H. Vaporization kinetics of solid and liquid silver, sodium chloride, potassium bromide, cesium iodide, and lithium fluoride // *The Journal of Physical Chemistry*. 1975. V. 79. No. 19. P. 2007–2017.
308. Ogasawara Y., Hadi T.S., Maeda M. Rates of evaporation in a vacuum in liquid Ni–Ti alloys // *ISIJ International*. 1998. V. 38. No. 8. P. 789–793.
309. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1984. V. 23. No. 3. P. 309–313.
310. Assael M.J., Kakosimos K., Banish R.M., Brillo J., Egry I., Brooks R., Queded P.N., Mills K.C., Nagashima A., Sato Y., Wakeham W.A. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2006. V. 35. No. 1. P. 285–300.
311. Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D., Banish R.M., Egry I., Wu J., Kaschnitz E., Wakeham W.A. Reference data for the density and viscosity of liquid antimony, bismuth, lead, nickel and silver // *High Temperatures — High Pressures*. 2012. V. 41. No. 3. P. 161–184.
312. Zhang Y., Evans J.R.G., Yang S. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in handbooks // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. V. 56. No. 2. P. 328–337.
313. Bergman T.L., Lavine A.S., Incropera F.P., DeWitt D.P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7th Edition. Hoboken: Wiley, 2011. 1074 p.
314. Beverley K.J., Clint J.H., Fletcher P.D.I. Evaporation rates of pure liquids measured using a gravimetric technique // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999. V. 1. No. 1. P. 149–153.
315. Ružička K., Majer V. Simultaneous treatment of vapor pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for *n*-alkanes C₅–C₂₀ // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1994. V. 23. No. 1. P. 1–39.
316. Cibulka I. Saturated liquid densities of 1-alkanols from C₁ to C₁₀ and *n*-alkanes from C₅ to C₁₆: a critical evaluation of experimental data // *Fluid Phase Equilibria*. 1993. V. 89. No. 1. P. 1–18.
317. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 930 с.
318. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. Empirical equations to calculate 16 of the transport

- collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12–6) potential // The Journal of Chemical Physics. 1972. V. 57. No. 3. P. 1100–1102.
319. Beverley K.J., Clint J.H., Fletcher P.D.I., Thubron S. Evaporation rates of water contained within porous silica particles // Physical Chemistry Chemical Physics. 1999. V. 1. No. 5. P. 909–911.
320. Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2002. V. 31. No. 2. P. 387–535.
321. Marrero T.R., Mason E.A. Gaseous diffusion coefficients // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1972. V. 1. No. 1. P. 3–118.
322. O’Connell J.P., Gillespie M.D., Krostek W.D., Prausnitz J.M. Diffusivities of water in nonpolar gases // The Journal of Physical Chemistry. 1969. V. 73. No. 6. P. 2000–2004.
323. Merlivat L. Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O , and H_2^{18}O in gases // The Journal of Chemical Physics. 1978. V. 69. No. 6. P. 2864–2871.
324. Finch A., Gardner P.J., Tarbox E., Yardley S. Binary gaseous diffusion coefficients of zinc in hydrogen, helium and argon at 1 atmosphere and 720–1120 K // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. 1979. V. 75. P. 545–549.
325. Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И. Динамика испарения // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 227–236.
326. Дильман В.В., Лотхов В.А. Кинетика нестационарного испарения // Доклады Академии наук. 2007. Т. 416. № 4. С. 506–508.
327. Lienhard J.H. IV, Lienhard J.H. V, A Heat Transfer Textbook. 4th Edition. Cambridge: Phlogiston Press, 2011. 766 p.
328. Kirwan D.J. Mass transfer principles // Rousseau R.W. (ed.) Handbook of Separation Process Technology. New York: Wiley, 1987. P. 60–128.
329. Borodulin V.Yu., Letushko V.N., Nizovtsev M.I., Sterlyagov A.N. Determination of parameters of heat and mass transfer in evaporating drops // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 109. P. 609–618.
330. Бородулин В.Ю., Летушко В.Н., Низовцев М.И., Стерлягов А.Н. Экспериментальное исследование испарения капель водно-спиртовых растворов // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 3. С. 289–295.
331. Бородулин В.Ю., Летушко В.Н., Низовцев М.И., Стерлягов А.Н. Влияние относительной влажности воздуха на испарение капель водного раствора этанола // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 251–257.
332. Schmeling T., Strey R. Equilibrium vapor pressure measurements for the n-alcohols in the

- temperature range from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1983. V. 87. No. 10. P. 871–874.
333. Lide D.R. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90th Edition. Boca Raton: CRC Press, 2009. 2804 p.
 334. Schroeder J.A., Penoncello S.G., Schroeder J.S. A fundamental equation of state for ethanol // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2014. V. 43. No. 4. Article 043102 (43 p.).
 335. Erbil H.Y., McHale G., Newton M.I. Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode // *Langmuir*. 2002. V. 18. No. 7. P. 2636–2641.
 336. Erbil H.Y., Dogan M. Determination of diffusion coefficient–vapor pressure product of some liquids from hanging drop evaporation // *Langmuir*. 2000. V. 16. No. 24. P. 9267–9273.
 337. Sefiane K., Wilson S.K., David S., Dunn G.J., Duffy B.R. On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water // *Physics of Fluids*. 2009. V. 21. No. 6. Article 062101 (9 p.).
 338. Wang Y., Wang Z.-G. Droplets wetting and evaporating on ethanol-philic micro-structured surfaces // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018. V. 119. P. 704–708.
 339. Ozturk T., Erbil H.Y. Simple model for diffusion-limited drop evaporation of binary liquids from physical properties of the components: ethanol–water example // *Langmuir*. 2020. V. 36. No. 5. P. 1357–1371.
 340. Kim J.-H., Ahn S.I., Kim J.H., Zin W.-C. Evaporation of water droplets on polymer surfaces // *Langmuir*. 2007. V. 23. No. 11. P. 6163–6169.
 341. Nguyen T.A.H., Nguyen A.V., Hampton M.A., Xu Z.P., Huang L., Rudolph V. Theoretical and experimental analysis of droplet evaporation on solid surfaces // *Chemical Engineering Science*. 2012. V. 69. No. 1. P. 522–529.
 342. Pittoni P.G., Chang C.-C., Yu T.-S., Lin S.-Y. Evaporation of water drops on polymer surfaces: pinning, depinning and dynamics of the triple line // *Colloids and Surfaces A*. 2013. V. 432. P. 89–98.
 343. Yu D.I., Kwak H.J., Doh S.W., Kang H.C., Ahn H.S., Kiyofumi M., Park H.S., Kim M.H. Wetting and evaporation phenomena of water droplets on textured surfaces // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. V. 90. P. 191–200.
 344. Gunjan M.R., Raj R. Dynamic roughness ratio-based framework for modeling mixed mode of droplet evaporation // *Langmuir*. 2017. V. 33. No. 28. P. 7191–7201.
 345. Hernandez-Perez R., García-Cordero J.L., Escobar J.V. Simple scaling laws for the evaporation of droplets pinned on pillars: transfer-rate- and diffusion-limited regimes // *Physical Review E*. 2017. V. 96. No. 6. Article 062803 (13 p.).
 346. Contreras Moreno V., Ledoux A., Estel L., Derrouiche S., Denieul M.-P. Valorisation of CO_2

- with epoxides: influence of gas/liquid mass transfer on reaction kinetics // *Chemical Engineering Science*. 2017. V. 170. P. 77–90.
347. Carroll J.J., Slupsky J.D., Mather A.E. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1991. V. 20. No. 6. P. 1201–1209.
348. Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 576 с.
349. Riazi M.R. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1996. V. 14. No. 3–4. P. 235–250.
350. Sheikha H., Pooladi-Darvish M., Mehrotra A.K. Development of graphical methods for estimating the diffusivity coefficient of gases in bitumen from pressure-decay data // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. No. 5. P. 2041–2049.
351. Pacheco Roman F.J., Hejazi S.H. Graphical estimation of interface mass-transfer coefficient (k) using pressure-decay data // *Chemical Engineering Science*. 2016. V. 146. P. 35–43.
352. Yang Z., Bryant S., Dong M., Hassanzadeh H. An analytical method of estimating diffusion coefficients of gases in liquids from pressure decay tests // *AIChE Journal*. 2019. V. 65. No. 1. P. 434–445.
353. Yang Z., Telmadarreie A., Dong M., Bryant S. A pressure-decay method to determine influence of a surface-active agent on interface and internal resistances to gas–liquid mass transfer // *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 387. Article 124108 (14 p.).
354. Klauda J.B., Sandler S.I. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000. V. 39. No. 9. P. 3377–3386.
355. Rettich T.R., Handa Y.P., Battino R., Wilhelm E. Solubility of gases in liquids. 13. High-precision determination of Henry's constants for methane and ethane in liquid water at 275 to 328 K // *The Journal of Physical Chemistry*. 1981. V. 85. No. 22. P. 3230–3237.
356. Witherspoon P.A., Saraf D.N. Diffusion of methane, ethane, propane, and *n*-butane in water from 25 to 43° // *The Journal of Physical Chemistry*. 1965. V. 69. No. 11. P. 3752–3755.
357. Gubbins K.E., Bhatia K.K., Walker R.D. Diffusion of gases in electrolytic solutions // *AIChE Journal*. 1966. V. 12. No. 3. P. 548–552.
358. Tham M.J., Bhatia K.K., Gubbins K.E. Steady-state method for studying diffusion of gases in liquids // *Chemical Engineering Science*. 1967. V. 22. No. 3. P. 309–311.
359. Sahores J.J., Witherspoon P.A. Diffusion of light paraffin hydrocarbons in water from 2° C to 80° C // Hobson G.D., Speers G.C. (eds.) *Advances in Organic Geochemistry: Proceedings of the Third International Congress*. Oxford: Pergamon Press, 1970. P. 219–230.
360. Maharajh D.M., Walkley J. The temperature dependence of the diffusion coefficients of Ar, CO₂, CH₄, CH₃Cl, CH₃Br, and CHCl₂F in water // *Canadian Journal of Chemistry*. 1973. V.

51. No. 6. P. 944–952.
361. Pratt K.C., Slater D.H., Wakeham W.A. A rapid method for the determination of diffusion coefficients of gases in liquids // *Chemical Engineering Science*. 1973. V. 28. No. 10. P. 1901–1903.
362. Jähne B., Heinz G., Dietrich W. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 1987. V. 92. No. C10. P. 10767–10776.
363. Sachs W. The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1998. V. 21. No. 3–4. P. 153–164.
364. Lu W.J., Chou I.M., Burruss R.C., Yang M.Z. *In situ* study of mass transfer in aqueous solutions under high pressures via Raman spectroscopy: a new method for the determination of diffusion coefficients of methane in water near hydrate formation conditions // *Applied Spectroscopy*. 2006. V. 60. No. 2. P. 122–129.
365. Guo H., Chen Y., Lu W., Li L., Wang M. *In situ* Raman spectroscopic study of diffusion coefficients of methane in liquid water under high pressure and wide temperatures // *Fluid Phase Equilibria*. 2013. V. 360. P. 274–278.
366. Chen Y.-A., Chu C.-K., Chen Y.-P., Chu L.-S., Lin S.-T., Chen L.-J. Measurements of diffusion coefficient of methane in water/brine under high pressure // *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*. 2018. V. 29. No. 5. P. 577–587.
367. Bellaire D., Großmann O., Münnemann K., Hasse H. Diffusion coefficients at infinite dilution of carbon dioxide and methane in water, ethanol, cyclohexane, toluene, methanol, and acetone: a PFG-NMR and MD simulation study // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2022. V. 166. Article 106691 (9 p.).
368. Oelkers E.H. Calculation of diffusion coefficients for aqueous organic species at temperatures from 0 to 350°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. No. 12. P. 3515–3529.
369. Sear R.P. Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007. V. 19. No. 3. Article 033101 (28 p.).
370. Clouet E. Modeling of nucleation processes // Furrer D.U., Semiati S.L. (eds.) *ASM Handbook*. Volume 22A. *Fundamentals of Modeling for Metals Processing*. Materials Park: ASM International, 2009. P. 203–219.
371. Yaws C.L. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. 2nd Edition. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2014. 1000 p.
372. Viisanen Y., Strey R. Homogeneous nucleation rates for *n*-butanol // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. V. 101. No. 9. P. 7835–7843.

373. Lihavainen H., Viisanen Y., Kulmala M. Homogeneous nucleation of *n*-pentanol in a laminar flow diffusion chamber // *The Journal of Chemical Physics*. 2001. V. 114. No. 22. P. 10031–10038.
374. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
375. Blander M., Katz J.L. Bubble nucleation in liquids // *AIChE Journal*. 1975. V. 21. No. 5. P. 833–848.
376. Baidakov V.G. Attainable superheating of liquefied gases and their solutions // *Low Temperature Physics*. 2013. V. 39. No. 8. P. 643–664.
377. Каверин А.М., Байдаков В.Г., Скрипов В.П. Частота спонтанного зародышеобразования в перегретых жидких ксеноне и криптона // *Инженерно-физический журнал*. 1980. Т. 38. № 4. С. 680–684.
378. Скрипов В.П., Ермаков Г.В. Зависимость предельного перегрева жидкостей от давления // *Журнал физической химии*. 1964. Т. 38. № 2. С. 396–404.
379. Байдаков В.Г., Скрипов В.П. Перегрев и поверхностное натяжение паровых зародышей азота, кислорода и метана // *Журнал физической химии*. 1982. Т. 56. № 4. С. 818–821.
380. Fürth R. On the theory of the liquid state. I. The statistical treatment of the thermodynamics of liquids by the theory of holes // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1941. V. 37. No. 3. P. 252–275.
381. Байдаков В.Г. К дырочной теории спинодали перегретой жидкости // *Теплофизика высоких температур*. 1978. Т. 16. № 6. С. 1318–1321.
382. Ferreira A.G.M., Lobo L.Q. The vaporization properties of krypton and xenon // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009. V. 41. No. 6. P. 809–815.
383. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е издание. М.: Наука, 1972. 720 с.
384. Weber L.A. Vapor pressure of heptane from the triple point to the critical point // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2000. V. 45. No. 2. P. 173–176.
385. Nowak P., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p , ρ , T) relation of nitrogen. II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1997. V. 29. No. 10. P. 1157–1174.
386. Turnbull D., Fisher J.C. Rate of nucleation in condensed systems // *The Journal of Chemical Physics*. 1949. V. 17. No. 1. P. 71–73.
387. Ickes L., Welti A., Hoose C., Lohmann U. Classical nucleation theory of homogeneous freezing of water: thermodynamic and kinetic parameters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. No. 8. P. 5514–5537.

388. Gránásy L., Pusztai T., James P.F. Interfacial properties deduced from nucleation experiments: a Cahn–Hilliard analysis // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 117. No. 13. P. 6157–6168.
389. Taborek P. Nucleation in emulsified supercooled water // *Physical Review B*. 1985. V. 32. No. 9. P. 5902–5906.
390. Murphy D.M., Koop T. Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. 2005. V. 131. No. 608. P. 1539–1565.
391. Wölk J., Strey R. Homogeneous nucleation of H₂O and D₂O in comparison: the isotope effect // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. No. 47. P. 11683–11701.
392. Fogler H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 5th Edition. Boston: Prentice Hall, 2016. 992 p.
393. Ricaurte M., Torré J.-P., Asbai A., Broseta D., Dicharry C. Experimental data, modeling, and correlation of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing low concentrations of clathrate hydrate promoters: application to CO₂–CH₄ gas mixtures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. V. 51. No. 7. P. 3157–3169.
394. Moore J.C., Battino R., Rettich T.R., Handa Y.P., Wilhelm E. Partial molar volumes of “gases” at infinite dilution in water at 298.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1982. V. 27. No. 1. P. 22–24.
395. Madygulov M.Sh., Vlasov V.A. Empirical correlation for calculating the pure liquid water–methane hydrate–methane equilibrium pressure // *Results in Engineering*. 2022. V. 16. Article 100719 (5 p.).
396. Ito H., Gibo A., Shiraishi S., Yasuda K., Ohmura R. Renewed measurements of carbon dioxide hydrate phase equilibrium // *International Journal of Thermophysics*. 2023. V. 44. No. 8. Article 128 (15 p.).
397. Lu W., Guo H., Chou I.M., Burruss R.C., Li L. Determination of diffusion coefficients of carbon dioxide in water between 268 and 473 K in a high-pressure capillary optical cell with in situ Raman spectroscopic measurements // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. V. 115. P. 183–204.
398. Handa Y.P. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1986. V. 18. No. 10. P. 915–921.
399. Takeya S., Udachin K.A., Moudrakovski I.L., Susilo R., Ripmeester J.A. Direct space methods for powder X-ray diffraction for guest–host materials: applications to cage occupancies and guest distributions in clathrate hydrates // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. V.

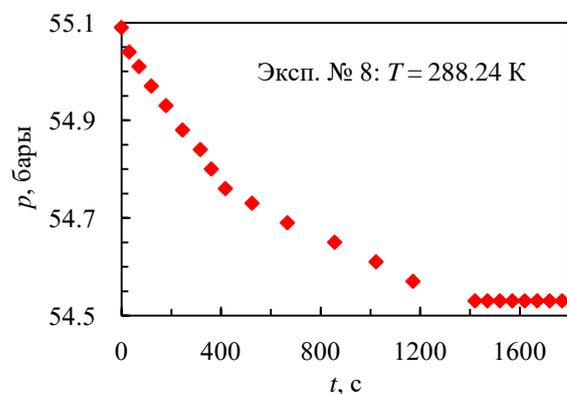
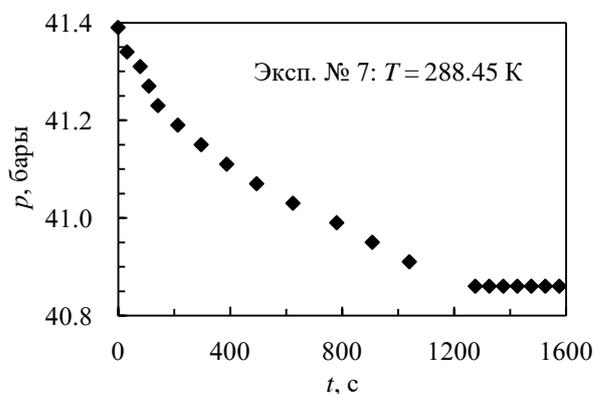
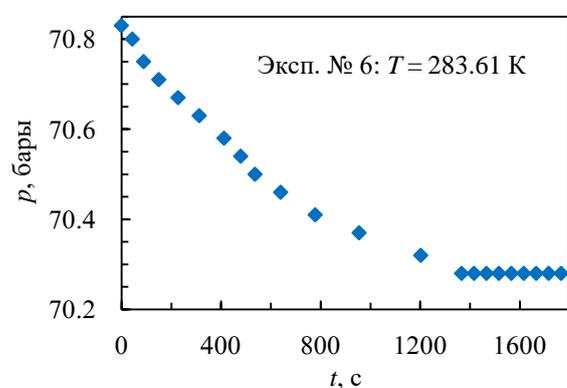
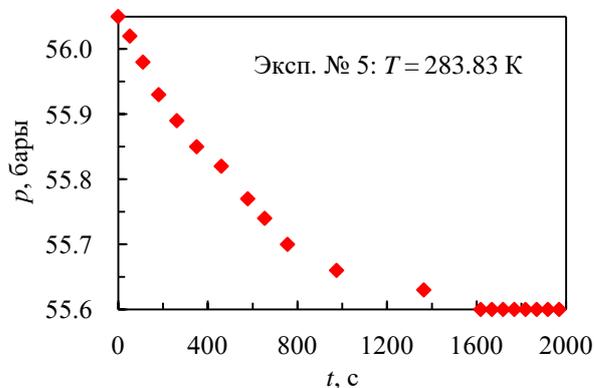
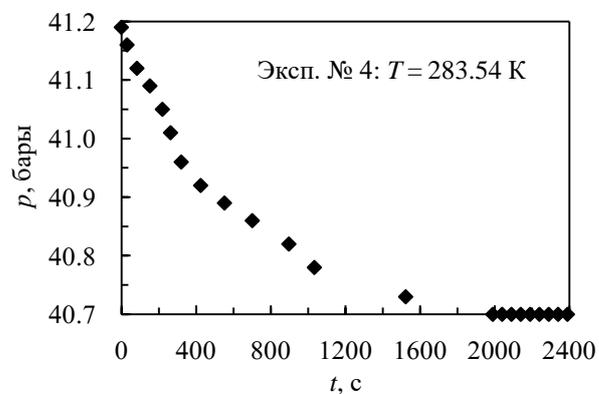
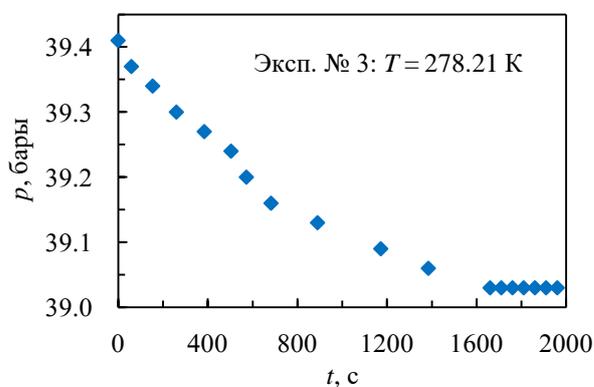
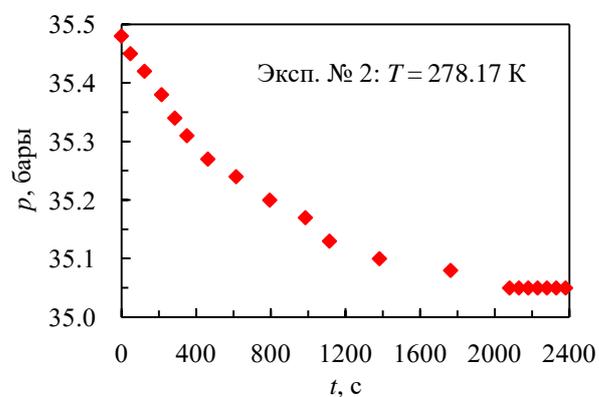
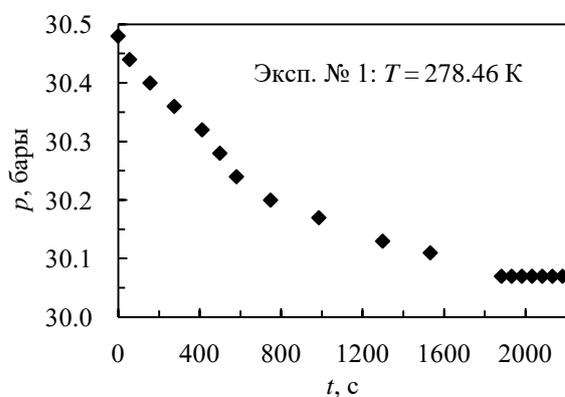
132. No. 2. P. 524–531.
400. Genov G., Kuhs W.F., Staykova D.K., Goreshnik E., Salamatin A.N. Experimental studies on the formation of porous gas hydrates // *American Mineralogist*. 2004. V. 89. No. 8–9. P. 1228–1239.
401. Jin Y., Nagao J., Hayashi J., Shimada W., Ebinuma T., Narita H. Observation of Xe hydrate growth at gas–ice interface by microfocus X-ray computed tomography // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 112. No. 44. P. 17253–17256.
402. Homma S., Ogata S., Koga J., Matsumoto S. Gas–solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core // *Chemical Engineering Science*. 2005. V. 60. No. 18. P. 4971–4980.
403. Peters B., Zimmermann N.E.R., Beckham G.T., Tester J.W., Trout B.L. Path sampling calculation of methane diffusivity in natural gas hydrates from a water-vacancy assisted mechanism // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V. 130. No. 51. P. 17342–17350.
404. Moudrakovski I.L., Udachin K.A., Alavi S., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Facilitating guest transport in clathrate hydrates by tuning guest-host interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. V. 142. No. 7. Article 074705 (10 p.).
405. Liang S., Liang D., Wu N., Yi L., Hu G. Molecular mechanisms of gas diffusion in CO₂ hydrates // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. No. 30. P. 16298–16304.
406. Lo H., Lee M.-T., Lin S.-T. Water vacancy driven diffusion in clathrate hydrates: molecular dynamics simulation study // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. No. 15. P. 8280–8289.
407. Jendi Z.M., Servio P., Rey A.D. Molecular mobility in carbon dioxide hydrates // *Molecular Systems Design & Engineering*. 2017. V. 2. No. 4. P. 500–506.
408. Kuhs W.F., Klapproth A., Gotthardt F., Techmer K., Heinrichs T. The formation of meso- and macroporous gas hydrates // *Geophysical Research Letters*. 2000. V. 27. No. 18. P. 2929–2932.
409. Stern L.A., Kirby S.H., Circone S., Durham W.B. Scanning electron microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates // *American Mineralogist*. 2004. V. 89. No. 8–9. P. 1162–1175.
410. Heidaryan E., Fuentes M.D.R., Filho P.A.P. Equilibrium of methane and carbon dioxide hydrates below the freezing point of water: literature review and modeling // *Journal of Low Temperature Physics*. 2019. V. 194. No. 1–2. P. 27–45.
411. Hori A., Hondoh T. Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method // *Canadian Journal of Physics*. 2003. V. 81. No. 1–2. P. 251–259.
412. Yang C., Gu Y. Diffusion coefficients and oil swelling factors of carbon dioxide, methane, ethane, propane, and their mixtures in heavy oil // *Fluid Phase Equilibria*. 2006. V. 243. No. 1–2.

P. 64–73.

413. Jamialahmadi M., Emadi M., Müller-Steinhagen H. Diffusion coefficients of methane in liquid hydrocarbons at high pressure and temperature // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006. V. 53. No. 1–2. P. 47–60.
414. Zhang Y.-Y., Sun X.-F., Duan X.-W., Li X.-M. Diffusion coefficients of natural gas in foamy oil systems under high pressures // *Petroleum Science*. 2015. V. 12. No. 2. P. 293–303.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Экспериментальные данные



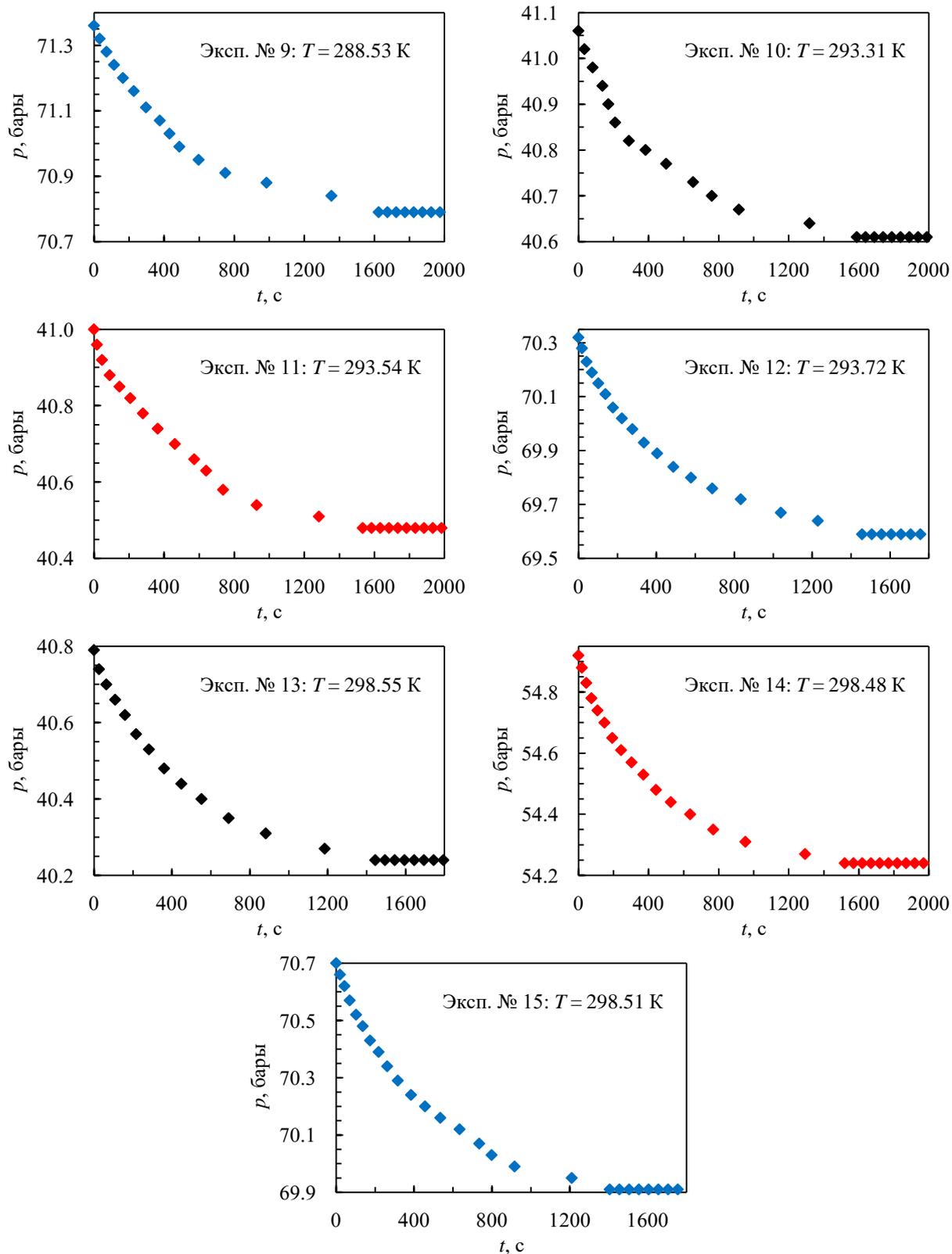
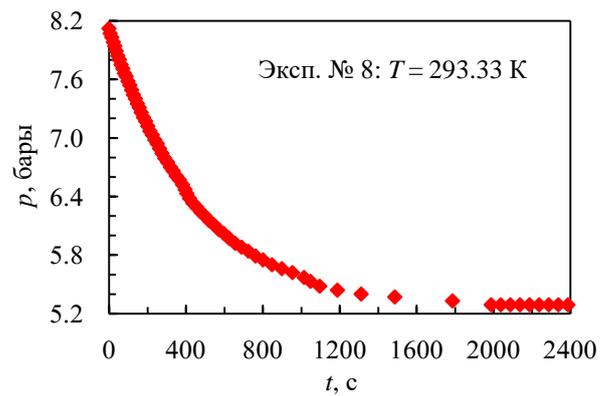
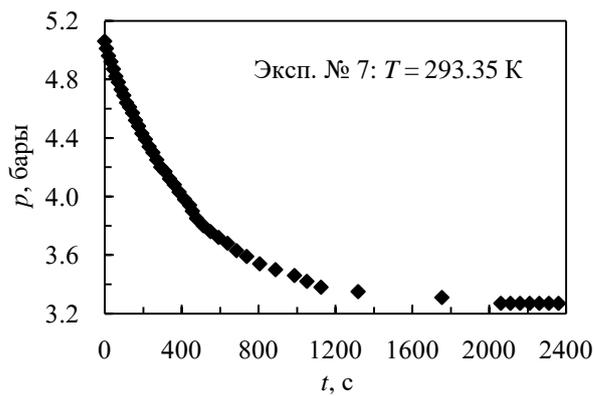
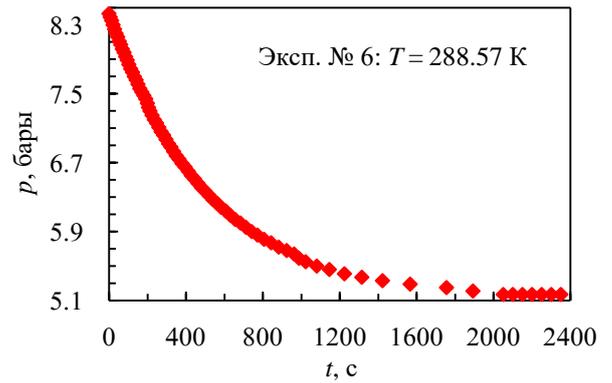
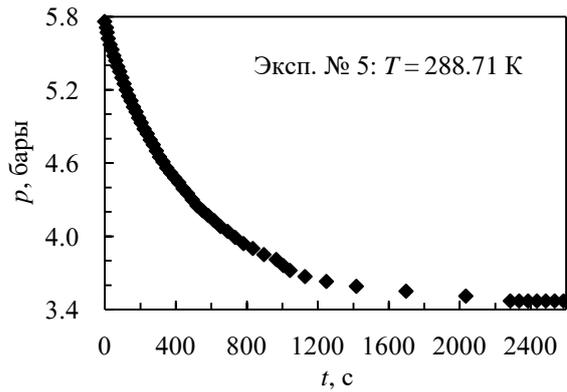
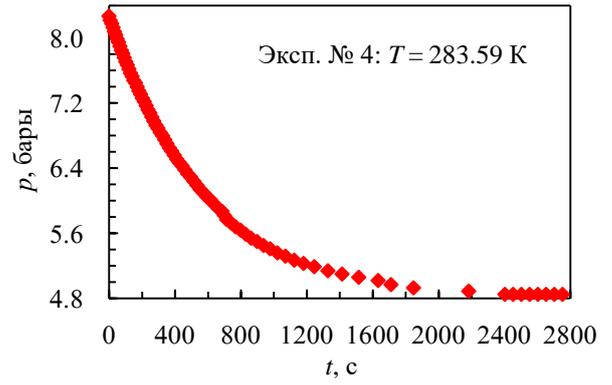
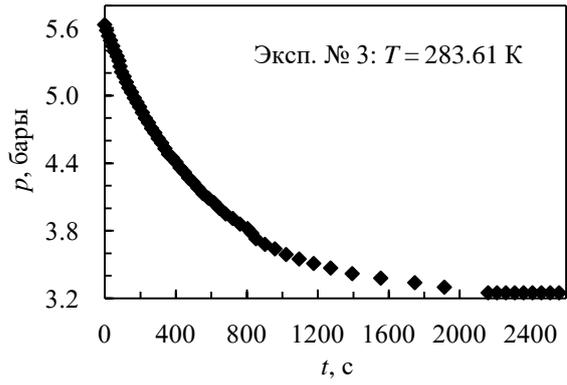
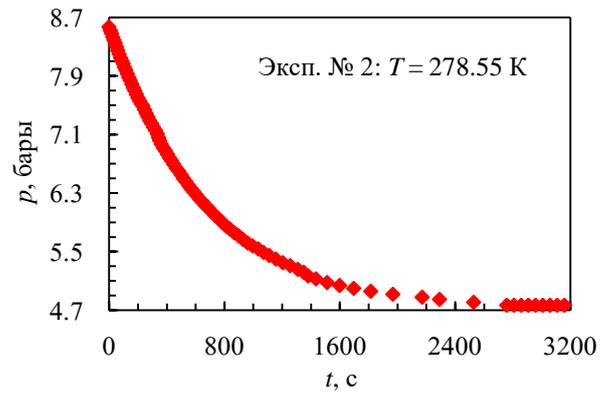
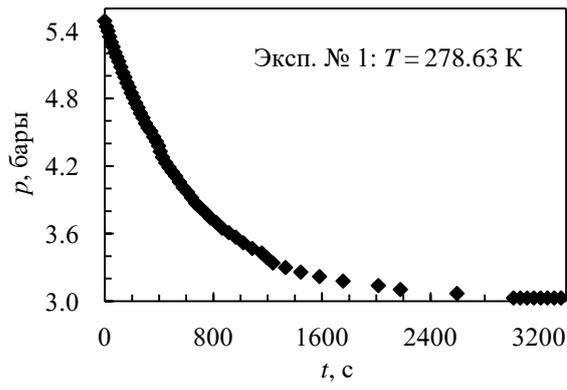


Рис. А.1. Экспериментальные данные по кинетике уменьшения давления метана в реакторе вследствие его растворения в перемешиваемой воде.



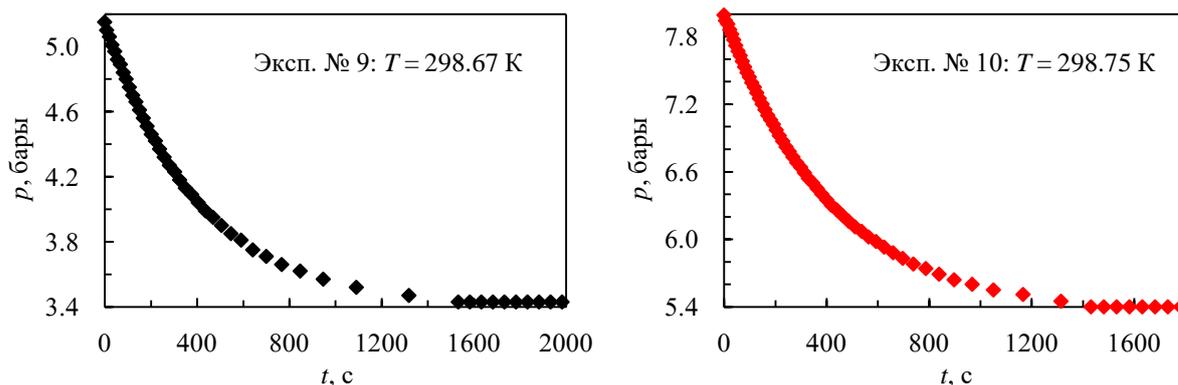


Рис. А.2. Экспериментальные данные по кинетике уменьшения давления диоксида углерода в реакторе вследствие его растворения в перемешиваемой воде.

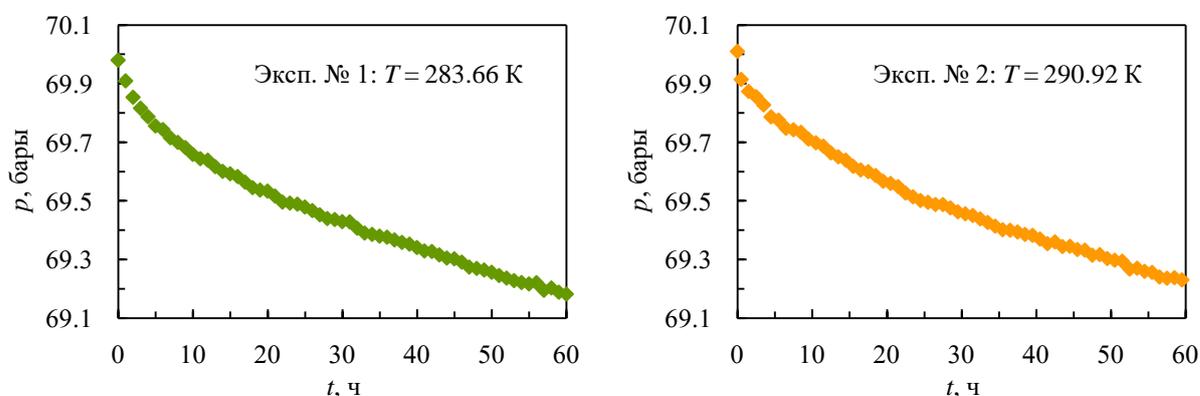


Рис. А.3. Экспериментальные данные по кинетике уменьшения давления метана в реакторе вследствие его растворения в неподвижном слое воды.

Приложение Б. Математические преобразования

Решение системы уравнений (3.43), (3.44), (3.48) и (3.49). Рассмотрим систему уравнений (3.43), (3.44), (3.48) и (3.49) и заметим, что граничное условие (3.48) является неоднородным, поскольку оно содержит слагаемое, которое не включает в себя искомую функцию c_s . Поэтому представим функцию c_s как

$$c_s = c_{\text{eq}} + v, \quad (\text{Б.1})$$

где $v = v(z, t)$ – некоторая функция. После подстановки выражения (Б.1) в уравнения (3.43), (3.44), (3.48) и (3.49) получим следующие уравнения:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \quad (\text{Б.2})$$

$$v|_{t=0} = c_{s0} - c_{\text{eq}}, \quad (\text{Б.3})$$

$$k_d v|_{z=0} = D \frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (\text{Б.4})$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0. \quad (\text{Б.5})$$

В системе уравнений (Б.2)–(Б.5) граничные условия являются однородными, и поэтому эту систему уравнений можно решить с помощью метода разделения переменных.

Решим систему уравнений (Б.2)–(Б.5) методом разделения переменных. Для этого представим функцию v в виде

$$v = \tau \zeta, \quad (\text{Б.6})$$

где $\tau(t)$ и $\zeta(z)$ – некоторые функции. После подставки выражения (Б.6) в уравнение (Б.2) получим следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d\tau}{D\tau dt} = -\lambda^2, \quad (\text{Б.7})$$

$$\frac{d^2 \zeta}{\zeta dz^2} = -\lambda^2, \quad (\text{Б.8})$$

где λ – некоторая действительная постоянная. Решением дифференциального уравнения (Б.7) является функция вида

$$\tau = A \exp(-\lambda^2 Dt), \quad (\text{Б.9})$$

а решением дифференциального уравнения (Б.8) является функция вида

$$\zeta = B_1 \cos(\lambda z) + B_2 \sin(\lambda z). \quad (\text{Б.10})$$

Здесь A , B_1 и B_2 – некоторые постоянные. Подставляя выражение (Б.6) в граничные условия (Б.4) и (Б.5) и учитывая выражение (Б.10), получим, что

$$B_2 = \frac{k_d}{\lambda D} B_1, \quad (\text{Б.11})$$

$$\operatorname{ctg}(\lambda L) = \frac{\lambda D}{k_d}. \quad (\text{Б.12})$$

С учетом выражений (Б.9)–(Б.11) выражение (Б.6) запишется как

$$v = C \left(\cos(\lambda z) + \frac{k_d}{\lambda D} \sin(\lambda z) \right) \exp(-\lambda^2 Dt), \quad (\text{Б.13})$$

где $C = AB_1$ – некоторая постоянная. Функция (Б.13) является частным решением уравнения (Б.2), которое удовлетворяет граничным условиям (Б.4) и (Б.5).

Составим следующий ряд из частных решений:

$$v = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left(\cos(\lambda_n z) + \frac{k_d}{\lambda_n D} \sin(\lambda_n z) \right) \exp(-\lambda_n^2 Dt), \quad (\text{Б.14})$$

где λ_n – положительные корни трансцендентного уравнения

$$\operatorname{ctg}(\lambda_n L) = \frac{\lambda_n D}{k_d}. \quad (\text{Б.15})$$

Функция (Б.14) также является решением уравнения (Б.2) и удовлетворяет граничным условиям (Б.4) и (Б.5). Для нахождения коэффициентов C_n подставим выражение (Б.14) в начальное условие (Б.3). В результате получим, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \left(\cos(\lambda_n z) + \frac{k_d}{\lambda_n D} \sin(\lambda_n z) \right) = c_{s0} - c_{eq}. \quad (\text{Б.16})$$

Рассмотрим функции вида

$$\psi_n = \cos(\lambda_n z) + \frac{k_d}{\lambda_n D} \sin(\lambda_n z). \quad (\text{Б.17})$$

Можно показать, что функции ψ_n ортогональны на отрезке от 0 до L :

$$(\psi_k, \psi_n) = \int_0^L \psi_k \psi_n dz = \frac{1}{2} \left(\frac{k_d}{\lambda_n^2 D} + L \left(\frac{k_d}{\lambda_n D} \right)^2 + L \right) \delta_{kn}, \quad (\text{Б.18})$$

где δ_{kn} – символ Кронекера. Домножим обе части равенства (Б.16) скалярно на функцию ψ_n и получим, что

$$\left(\sum_{k=1}^{\infty} C_k \psi_k, \psi_n \right) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k (\psi_k, \psi_n) = (c_{s0} - c_{eq}, \psi_n). \quad (\text{Б.19})$$

С учетом ортогональности функций ψ_n на отрезке от 0 до L из выражения (Б.19) следует выражение для коэффициентов C_n вида

$$C_n = \frac{(c_{s0} - c_{eq}, \psi_n)}{(\psi_n, \psi_n)}, \quad (\text{Б.20})$$

где

$$(c_{s0} - c_{eq}, \psi_n) = \int_0^L (c_{s0} - c_{eq}) \psi_n dz = (c_{s0} - c_{eq}) \frac{k_d}{\lambda_n^2 D}. \quad (\text{Б.21})$$

С учетом выражений (Б.18) и (Б.21) выражение (Б.20) для коэффициентов C_n запишется как

$$C_n = \frac{2(c_{s0} - c_{eq})}{1 + \frac{k_d L}{D} + \frac{\lambda_n^2 D L}{k_d}}. \quad (\text{Б.22})$$

После последовательной подстановки выражений (Б.14) и (Б.22) в выражение (Б.1) получим выражение (3.50).

Решение трансцендентного уравнения (3.51). Коэффициенты λ_n определяются путем

решения трансцендентного уравнения (3.51). Представим коэффициенты λ_n как

$$\lambda_n = \frac{(n-1)\pi + \mu_n}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{Б.23})$$

Подставляя выражение (Б.23) в выражение (3.51), получим следующее трансцендентное уравнение относительно параметра μ_n :

$$\text{ctg}(\mu_n) = \frac{((n-1)\pi + \mu_n)D}{k_d L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{Б.24})$$

При записи выражения (Б.24) было учтено, что $\text{ctg}((n-1)\pi + \mu_n) = \text{ctg}(\mu_n)$.

В выражении (Б.24), в отличие от выражения (3.51), параметр n присутствует явно. Поэтому коэффициенты λ_n следует вычислять по следующему алгоритму: сначала путем численного решения трансцендентного уравнения (Б.24) при различных n находят значения параметра μ_n , а затем с помощью выражения (Б.23) при известных n и μ_n рассчитываются коэффициенты λ_n .

Получение выражений (5.65) и (5.74). Для системы, в которой происходит падение давления газа в газовой фазе при $V, T = \text{const}$, справедливы следующие соотношения:

$$p_0 V = n_{g0} Z_0 R T, \quad (\text{Б.25})$$

$$p V = n_g Z R T, \quad (\text{Б.26})$$

где n_{g0} – количество молей газа в газовой фазе в начальный момент времени; n_g – количество молей газа в газовой фазе в текущий момент времени. Из соотношений (Б.25) и (Б.26) следует выражение вида

$$p = \frac{Z}{Z_0} p_0 - \frac{Z R T (n_{g0} - n_g)}{V}. \quad (\text{Б.27})$$

Выражение (Б.27) в общем случае описывает падение давления газа в газовой фазе при $V, T = \text{const}$.

При образовании газового гидрата из льда выполняется соотношение

$$n'_w = n n'_g = \frac{m'_i}{M_w}, \quad (\text{Б.28})$$

где n'_w – количество молей воды, перешедшей в структуру газового гидрата; n'_g – количество молей газа, перешедшего в структуру газового гидрата; m'_i – общая масса льда, перешедшего в структуру газового гидрата. Будем считать, что весь газ, который уходит из газовой фазы, переходит в структуру газового гидрата, то есть будем считать, что

$$n_{g0} - n_g = n'_g. \quad (\text{Б.29})$$

С учетом выражений (Б.28) и (Б.29) выражение (Б.27) запишется как

$$p = \frac{Z}{Z_0} p_0 - \frac{ZRTm'_i}{nM_w V}. \quad (\text{Б.30})$$

Выражение (Б.30) в общем случае описывает падение давления газа в газовой фазе, вызванное образованием газового гидрата из льда.

В случае образования газового гидрата из леяного порошка можно легко показать, что

$$\alpha = \frac{m'_i}{m_{i0}} = 1 - \frac{m_i}{m_{i0}} = 1 - \frac{R_i^3}{R_0^3}, \quad (\text{Б.31})$$

а в случае образования газового гидрата из плоского слоя льда можно легко показать, что

$$\alpha = \frac{m'_i}{m_{i0}} = 1 - \frac{m_i}{m_{i0}} = 1 - \frac{L_i}{L_0} = \frac{\delta_h}{L_0}. \quad (\text{Б.32})$$

С учетом выражения (Б.31) выражение (Б.30) переходит в выражение (5.65), а с учетом выражения (Б.32) выражение (Б.30) переходит в выражение (5.74).

Расчет с помощью выражений (5.65) и (5.74). В общем случае фактор сжимаемости газа Z можно представить следующим образом:

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots, \quad (\text{Б.33})$$

где B' и C' – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно. Каждый конкретный газ характеризуется своим набором вириальных коэффициентов, зависящих только от температуры.

Часто при не очень высоких давлениях газа можно ограничиться только вторым вириальным коэффициентом и представить фактор сжимаемости газа Z как

$$Z = 1 + B'p. \quad (\text{Б.34})$$

Подставляя выражение (Б.34) в выражения (5.65) и (5.74), получим следующие выражения:

$$p = \frac{\frac{p_0}{Z_0} - \frac{RTm_{i0}}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3}\right)}{1 - \frac{p_0 B'}{Z_0} + \frac{RTm_{i0} B'}{nM_w V} \left(1 - \frac{R_i^3}{R_0^3}\right)}, \quad (\text{Б.35})$$

$$p = \frac{\frac{p_0}{Z_0} - \frac{RTm_{i0} \delta_h}{nM_w V L_0}}{1 - \frac{p_0 B'}{Z_0} + \frac{RTm_{i0} B' \delta_h}{nM_w V L_0}}. \quad (\text{Б.36})$$

С помощью выражения (Б.35) можно рассчитать падение давления газа в газовой фазе, вызванное образованием газового гидрата из леяного порошка, а с помощью выражения (Б.36) можно рассчитать падение давления газа в газовой фазе, вызванное образованием газового гидрата из плоского слоя льда.

При очень высоких давлениях газа можно представить фактор сжимаемости газа Z как

$$Z = 1 + B'p + C'p^2. \quad (\text{Б.37})$$

Подставляя выражение (Б.37) в выражения (5.65) и (5.74), получим схожие квадратные уравнения относительно давления p . Решив эти уравнения, можно получить выражение для расчета падения давления газа в газовой фазе, вызванного образованием газового гидрата из ледяного порошка, а также выражение для расчета падения давления газа в газовой фазе, вызванного образованием газового гидрата из плоского слоя льда. Полученные выражения будут содержать как второй вириальный коэффициент B' , так и третий вириальный коэффициент C' .

Приложение В. Статистический анализ

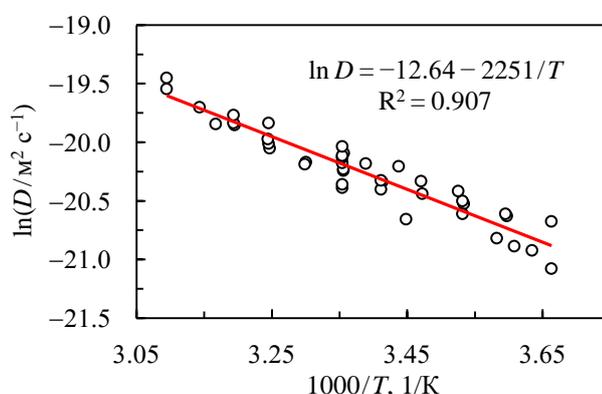


Рис. В.1. Зависимость $\ln D$ от $1/T$ для системы метан–вода. Символы – экспериментальные данные из работ [356–367] и таблицы 3.3; сплошная линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

Таблица В.1. Параметры статистического анализа в диапазоне температур от 273 до 323.15 К.*

Эмпирическое уравнение**	САПО	R^2
Работа [365]: $D = 15.95 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{229.8} - 1 \right)^{1.8769}$	10.47	0.887
Настоящая работа: $D = \exp \left(-12.64 - \frac{2251}{T} \right)$	9.43	0.921

* Средняя абсолютная процентная ошибка (САПО) и коэффициент детерминации (R^2) рассчитывались по следующим формулам:

$$\text{САПО} = \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{calc}}|}{D_i^{\text{exp}}},$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^N (D_i^{\text{exp}} - \langle D^{\text{exp}} \rangle)^2},$$

где

$$\langle D^{\text{exp}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i^{\text{exp}}.$$

Здесь D_i^{exp} – экспериментальные значения коэффициента диффузии; D_i^{calc} – расчетные значения коэффициента диффузии; N – количество экспериментальных точек. Экспериментальные точки были взяты из работ [356–367] и таблицы 3.3 ($N = 41$).

** В приведенных эмпирических уравнениях D в $\text{м}^2/\text{с}$, а T в К.

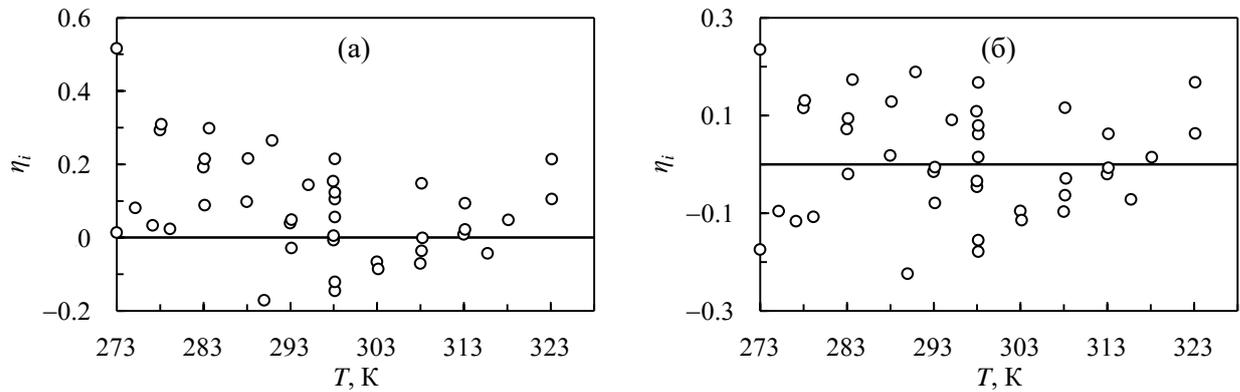


Рис. В.2. Относительные отклонения $\eta_i = (D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{calc}}) / D_i^{\text{calc}}$, где индекс i пробегает значения от 1 до N , для эмпирических уравнений из работы [365] (а) и настоящей работы (б).