

К ВОПРОСУ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВ ИЗ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Р.М.МУСАЕВ, А.Н.БАГИРОВ, М.А.АЛИЕВ, Х.Г.АГАМИРОВ

*Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет
AZ 1073, г.Баку, ул.А.Султановой,5*

Статья посвящена изучению образования газовых гидратов в объеме жидкой воды. В связи с образованием гидратов только на поверхностном слое “вода-газ”, представляет интерес ответить на вопрос, происходит ли образование гидратов в объеме. Для ответа на этот вопрос за основу принималась структура воды Полинга, согласно которой для жидкой воды характерна та же самая структура, что и для самих газовых гидратов, с той лишь разницей, что практически все полости этой структуры заняты свободными молекулами воды и лишь незначительная их часть находится в свободном состоянии.

Проведенные в этой связи исследования показали, что количество свободных полостей в структуре жидкой воды в сотни раз меньше количества пустот, необходимых для начала процесса гидратообразования газов. То же самое показали и результаты расчетов по определению количества газа, растворенного в объеме жидкой воды. Оказалось, что количество растворенного в объеме жидкой воды газа в сотни раз меньше, чем количество газа, необходимого для начала процесса гидратообразования газов.

В соответствии с результатами работы [1] образование гидратов газов происходит в поверхностном монослое воды. В этом смысле представляет интерес ответить на вопрос, а происходит ли образование гидратов в объеме жидкой воды?

Ответить на этот вопрос возможно, если воспользоваться моделью жидкой воды Полинга, согласно которой жидкая вода имеет такую же структуру, как и у газовых гидратов, но в отличие от газовых гидратов в данном случае практически все полости структуры жидкости заполнены свободными молекулами воды, и лишь очень незначительная их часть находится в свободном состоянии.

Теперь предположим, что при растворении газа в воде его молекулы находятся именно в свободных полостях упомянутой выше структуры воды.

Вышеизложенное дает нам основание предположить что, растворимость газов в жидкой воде, как и для газовых гидратов, описывается изотермой адсорбции Лэнгмюра, в соответствии с уравнением

$$\theta_i = \frac{C_i P_i}{1 + \sum_i C_i P_i}, \quad (1)$$

где θ_i - степень заполнения пустот (вакансий) структуры жидкой воды молекулами газа i , C_i - константа Лэнгмюра, МПа⁻¹, P_i - давление газа, МПа.

Предположим, что количество вакансий в жидкой воде составляет Z . Тогда число молей газа, растворенных в жидкой воде составит

$$\Gamma_i^{жс} = Z \frac{C_i P_i}{1 + \sum_i C_i P_i}, \quad (2)$$

где $\Gamma_i^{жс}$ - число молей газа, растворённых в жидкой воде с гидратной структурой, т.е. число молей газа, приходящихся на 46моль воды (моль/46мольН₂O), Z - число вакансий в структуре жидкой воды.

При малых значениях $C_i P_i \ll 1$ уравнение (2) можно представить как

$$\Gamma_i^{жс} = Z C_i P_i. \quad (3)$$

В уравнении (3) неизвестным является только Z . Для его определения используем закон Генри, который для разбавленных водных растворов представляется в его элементарной форме

$$N_i = \frac{P_i}{K_i}, \quad (4)$$

где N_i - число молей газа, растворённое в жидкой воде, моль/л, K_i - константа пропорциональности, $\frac{\text{МПа}}{\text{моль/л}}$, P_i - парциальное давление газа i , МПа.

Поскольку $\Gamma_i^{\text{ж}}$ в уравнении (2) выражает количество газа в 46моль воды, а N_i в уравнении (4) - в 55,55моль воды (т.е. в 1л.), то необходимо последнее тоже пересчитать на количество 46 моль воды. В таком случае формула (4) примет вид

$$N_i = 0,828 \frac{P_i}{K_i}, \quad (5)$$

где N_i - моль/46 моль H_2O .

В таком случае при малых количествах растворённого газа, когда $\Gamma_i^{\text{ж}} = N_i$, из совместного решения уравнений (2) и (5) получим

$$Z = \frac{0,828}{K_i C_i}. \quad (6)$$

По формуле (6) можно оценить изменение количества вакансий в структуре жидкой воды, поскольку изменения величин K_i и C_i достаточно хорошо изучены.

Из анализа уравнения (6) следует что, величина Z имеет размерность моль/л, хотя фактически с учётом коэффициента 0,828 он отражает число вакансий (следовательно, предельное число растворённого в этих вакансиях газа), приходящееся на 0,828л, т.е. на 46моль воды.

Количество вакансий (пустот) в жидкой воде в основном зависит от температуры и для небольших давлений может рассматриваться как постоянная величина. Это условие позволяет подставить уравнение (6) в уравнение (2). Тогда получим

$$\Gamma_i^{\text{ж}} = \frac{0,828 P_i}{K_i (1 + \sum_i C_i P_i)}. \quad (7)$$

По уравнению (7), полученному на основе представлений о газовых гидратах, также как и по уравнению (5), полученному на основе закона Генри, можно определить растворимость газа в жидкой воде (в молях), приходящуюся на 46 моль воды.

Прежде чем проанализировать результаты расчётов по растворимости газов в объёме жидкой воды по этим уравнениям, рассмотрим закономерности изменения вакансий в структуре жидкой воды. С этой целью воспользуемся результатами расчётов по формуле (6), представленными в Таблице1 и на Рис.1, где значения коэффициентов K_i рассчитаны нами на основе коэффициента абсорбции метана, приведённого в [2].

Из анализа данных Таблицы 1 и Рис.1 видно что, в области температур 273÷298К, несмотря на повышение температуры, происходит некоторое уменьшение числа вакансий в воде. Видимо в указанном температурном интервале скорость заполнения вакансий свободными молекулами воды, содержащимися в ней в аномальном количестве, превалирует над их количеством, полученным по мере повышения температуры жидкости, как это характерно для изменения плотности воды при температурах ниже 4°С. Аномальность числа свободных

молекул воды при низких температурах объясняется как с их десорбцией из полости, в соответствии с существующими термодинамическими условиями, так и за счёт их десорбции в результате выпрямления искривлённых водородных связей. Дальнейшее повышение температуры, как видно из данных Рис.1 и Таблицы1, однозначно и закономерно ведёт к увеличению числа вакансий в структуре воды.

Таблица 1.

Зависимость изменения числа вакансий в структуре жидкой воды (объёмной воды) от температуры при P=0,1МПа.

Температура T; K	Константа Генри, K_{CH_4} ; МПа/моль/л	Константа Ленгмюра, $C_2^{CH_4}$; МПа ⁻¹	Число вакансий в структуре жидкой воды, Z, моль/46H ₂ O
273	40,11	2,174	0,009496
277	45,79	1,944	0,009300
283	55,56	1,645	0,009060
293	72,41	1,244	0,009192
323	123,76	0,5393	0,012420
333	139,28	0,4076	0,014590
343	153,61	0,3081	0,017500
353	163,13	0,2328	0,021800

Минимальное число вакансий в жидкой воде достигается при температуре 283К. Интересно отметить, что на увеличение доли существующих связей или, что то же самое, заполнение пустот при температурах ниже 283К указывается также в

работе [3]. В этой работе отмечено также, что при температуре 283К изменение свободной энергии при переходе молекул воды из квазикаркаса в квазидефекты равняется нулю, т.е. происходит изменение знака свободной энергии. Число вакансий в воде при данной температуре соответствует числу свободных молекул воды, блуждающих в ее объеме. Число таких молекул, как показали наши расчеты, при температуре 273 К составляет примерно 0,021%.

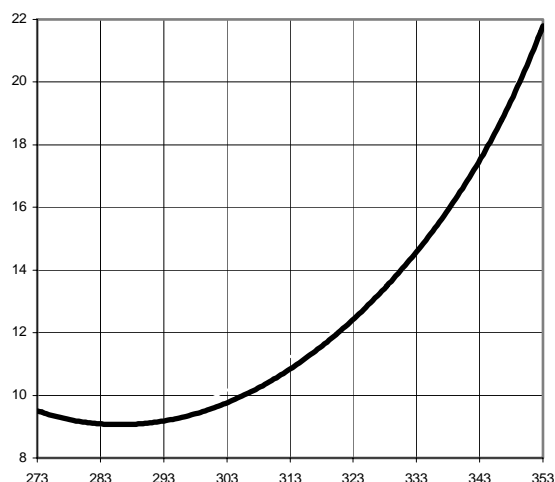


Рис.1.

Изменение числа вакансий в объеме жидкой воды в зависимости от температуры.

Этот результат соответствует данным Стефенсона [4], обобщившему все имеющиеся материалы, касающиеся воды и приводящие к выводу, что при температурах 273÷293К число свободных молекул воды в воде составляет доли процента.

Таким образом, с повышением температуры число вакансий в структуре жидкой воды увеличивается (физически это означает, что с повышением температуры происходит "десорбция" свободных молекул воды, находящихся в полости ее структуры), с понижением температуры все происходит наоборот, т.е. происходит заполнение вакансий структуры воды и, следовательно, уменьшение числа свободных молекул воды.

Теперь рассмотрим соответствие величин количества вакансий в структуре жидкой воды (Z) и количества молекул, требующихся для начала процесса гидратообразования в системе вода-газ.

Согласно [1], для начала процесса гидратообразования газа требуется, как минимум, заполнение больших полостей гидратной структуры. Это означает, что в данном случае состав гидрата может быть представлен как $6i \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$.

Теперь если представить, что вакансиям в структуре жидкой воды соответствует $Z=0,009496 i \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ (для $T=273\text{K}$) и все эти вакансии заняты молекулами газа, то это означает, что количество растворенного газа в объеме жидкой воды в сотни раз меньше, чем количество газа, требующегося для начала процесса гидратообразования газа.

Аналогичные результаты следуют также из данных Таблицы 2, составленной по результатам расчетов по формулам (5) и (7).

Таблица 2.

Расчетные данные, отражающие растворимость метана в жидкой воде по закону Генри и изотерме Ленгмюра при $P=0,1 \text{ МПа}$.

Температура, Т; К	Константа Генри, К; МПа/моль/л	Константа Ленгмюра, $\text{C}_2^{\text{CH}_4}$; МПа ⁻¹	Растворимость метана в жидкой воде по формуле (5) моль/46H ₂ O	Растворимость метана в жидкой воде по формуле (7) моль/46H ₂ O
273	40,11	2,174	0,002064	0,001696
283	55,56	1,645	0,001490	0,001280
293	72,41	1,244	0,001144	0,0010127

Из анализа данных Таблицы 2 видно, во-первых, что обе формулы дают близкие друг к другу результаты, что свидетельствует о приемлемости наших физических представлений, заложенных в основу их вывода, и, во-вторых, то что количество растворенных в объеме жидкой воды газа составляет доли от количества газа, требующегося для начала процесса образования гидратов. Другими словами, если для начала процесса образования гидратов потребуется количество газа, соответствующее заполнению больших полостей гидратной структуры, т.е. 6 молей газа на 46молей H_2O [1], то как видно из данных Таблицы 2, количество растворенного в объеме жидкой воды газа при $T=273\text{K}$ составляет 0,002064моль на $46\text{H}_2\text{O}$ (по формуле 5) или же 0,001696 моль на $46\text{H}_2\text{O}$ (по формуле 7). Следовательно, количество растворенного в объеме жидкой воды газа совершенно недостаточно для того, чтобы началось образование гидратов.

Таким образом, как число вакансий в структуре жидкой воды, так и количество растворенного в этих вакансиях газа свидетельствуют об отсутствии возможности образования газовых гидратов в объемах жидкой воды без наличия поверхности раздела фаз.

1. Р.М.Мусаев, *Сборник научных трудов ВНИПИГаза, Баку*, (1991) 18.
2. И.И.Гальперин, Г.М.Зешков, Л.Л. Рапопорт, *Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения*. М., Государственное научно-техническое издательство химической литературы, (1963) 512.
3. В.И.Яшкичев, *Журнал неорганической химии*, **25** в.2 (1980)327.
4. Ф.А.Летников, *Активированная вода, М., Наука*, (1976).

QAZLARIN SULU MƏHLULLARINDAN HİDRAT ƏMƏLƏ GƏLMƏSİ MƏSƏLƏSİNƏ DAİR

R.M.MUSAEV, A.N.BAGIROV, M.A.ALIYEV, H.P.AGAMIROV

Məqalə maye su həcmində qaz hidratlarının əmələ gəlməsi məsələsinə həsr olunmuşdur.

Hidratların yalnız qaz-su səthi monolayında əmələ gəlməsi məsələsi ilə əlaqədar belə bir sual əhəmiyyət kəsb etməyə başlamışdır ki, bəs suyun həcmində hidrat əmələ gəlir, yoxsa yox?

Bu suala cavab vermək üçün məqalədə suyun strukturası haqqında Polinq modeli əsas götürülür.

Bu strukturaya görə maye su üçün qaz hidratları strukturu xarakterikdir.

Məqalədə qeyd edilir ki, maye su üçün bu struktura xarakterik olsa da, ona xas olan strukturun boşluqların böyük əksəriyyətinin sərbəst su molekulları ilə tutulduğundan, onların hamısına qaz molekullarının adsorbsiya edilməsi qeyri mümkündür və ona görə də maye su həcmində hidrat əmələ gəlməsi həqiqətən mümkün deyil.

Eyni nəticəyə gəlməyə maye su həcmində həll olan qaz miqdarlarının araşdırılması da dəlalət edir. Belə ki, maye suda həll olan qaz miqdarı hidrat əmələ gəlməsinin başlanması prosesi üçün tələb edilən qaz miqdarından yüz dəfələrlə az olmuşdur.

TO THE PROBLEM HYDRATE FORMATIONS OF GASES FROM THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

R.M.MUSAYEV, A.N.BAGIROV, A.A.ALIYEV, X.G.AGAMIROV

The article is dedicated to analysis of a problem about capabilities of formation of gas hydrates in bulk of fluid water.

For the answer to this problem for the basis the frame of a water Poling was received, according to which one the same frame is characteristic for a fluid water, as for gas hydrates, with that only by difference, that practically all cavities of this frame are held by free molecules of a water and only their minor part is in a free condition.

The conducted in this connection researches have shown, that quantity of free cavities in frame of a fluid water in hundreds time is less than quantity of vacuum indispensable for the beginning of process hydrate formations of gases. Same have shown also outcomes of calculations on quantifying gas, dissolved in bulk of fluid water. Has appeared, that quantity dissolved in bulk of fluid water of gas in hundreds time is less, than quantity.

Редактор: А.Гарибов