

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПУСТОЙ ГИДРАТНОЙ РЕШЕТКИ ИЗ ЧИСТОЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Р.М.МУСАЕВ, М.А.АЛИЕВ, Р.С.БАБАЕВ, Х.Г.АГАМИРОВ

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

Механизм формирования гидратной решетки рассматривается с точки зрения теории межфазного натяжения жидкой воды. Сопоставлены плотности, молярные объемы и другие характеристики поверхностного монослоя воды с аналогичными свойствами пустой гидратной решетки. Сделаны выводы об идентичности структуры свободного поверхностного монослоя воды и гидратной решетки. Эти же результаты позволили сравнением величин параметров кристаллических решеток, поверхностного монослоя воды и гидратной решетки.

Авторами сделан окончательный вывод о том, что гидратная структура на поверхности воды существует даже без ее контакта с газом – гидратообразователем, а наличие молекул газа на этой поверхности позволяет лишь заполнить пустые структуры указанными молекулами, в результате чего и образуются кристалло-гидраты.

Как известно, кристаллографическая структура газовых гидратов изучена достаточно хорошо. Согласно результатам рентгенографических исследований элементарная ячейка гидратов структуры I построена из 46 молекул воды, в которой расположены 2 малые и 6 больших полостей со средним свободным диаметром $\sim 5,2\text{Å}$, а кристаллическая решетка гидратов II структуры построена из 136 молекул воды, содержащей 16 малых и 8 больших полостей со средним свободным диаметром $6,9\text{Å}$ [1,2,3,4]. Однако механизм формирования этих структур до сих пор остается не достаточно изученным, и на этот счет имеется несколько мнений [5]. Среди них наиболее достоверными являются, на наш взгляд, механизмы [6], согласно которым формирование гидратной решетки происходит на свободной поверхности жидкой воды на основе процессов, возникающих в результате явления автоадсорбции воды. Другими словами, согласно результатам этой работы почти такая же структура, как и у газовых гидратов, существует в мономолекулярном слое на поверхности чистой жидкой воды, даже в отсутствии газа – гидратообразователя. Если это действительно так, то многие свойства поверхностного монослоя воды и кристаллической гидратной структуры должны быть достаточно.

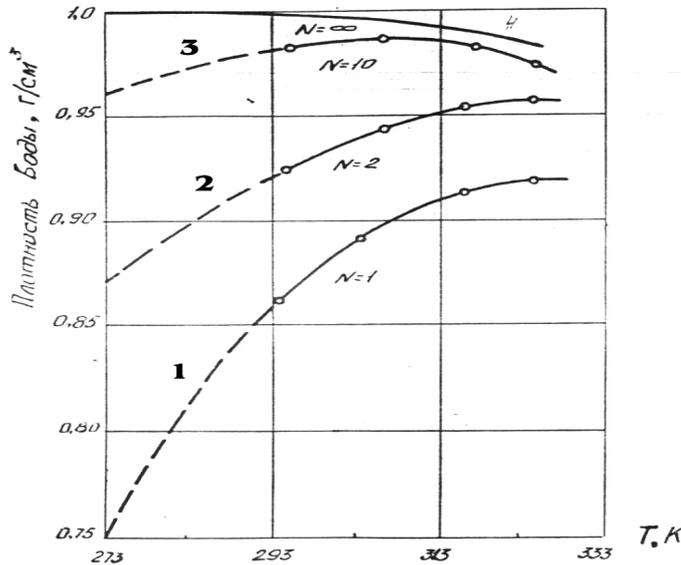
В связи с вышеизложенным, вначале рассмотрим соответствие плотности поверхностного монослоя воды и воды в пустой гидратной решетке. Для этого используем результаты работы [7]. В этой работе по зависимости межфазного натяжения воды от давления определены плотности поверхностных слоев воды для системы «вода–гелий» (Рис.1). Выбор в данном случае системы «вода-гелий» для нас имеет принципиальное значение, т.к., во первых, этот газ гидратов не образует и, во вторых, он практически в воде не растворяется, а это значит, что все результаты, полученные в этой системе, практически можно будет отнести к свойствам поверхностных слоев чистой жидкой воды.

Таким образом, определенные в работе [7] экспериментальные величины плотности поверхностных слоев воды по существу отражают плотности поверхностных слоев чистой жидкой воды.

Из анализа данных Рис.1. видно, что, во первых, плотности поверхностных слоев заметно отличаются от плотности объемной воды и, во вторых, наибольшая разница наблюдается между плотностями поверхностного монослоя и объемной воды. Например, если при температуре 273К (Рис.1) плотность обычной воды

составляет примерно $1,0\text{г}/\text{см}^3$, то плотность поверхностного монослоя воды составляет $0,75\text{г}/\text{см}^3$, т.е. разница составляет $\sim 25\%$. Причем, чем ниже температура, тем больше эта разница.

В работе [7] изменение плотности поверхностных слоев и объемной воды, как видно из рис.1, изучено только в зависимости от температуры при постоянном давлении, равном $0,1\text{МПа}$, а для гидратообразования газов немаловажное значение



имеет и изучение изменения плотности поверхностных слоев и объемной воды в зависимости от изменения давления газа, поскольку гидраты образуются только при определенных соотношениях этих параметров.

Рис.1.

Зависимость плотности поверхностных слоев воды от температуры:

- 1—для мономолекулярного поверхностного слоя;
- 2—для биомолекулярного поверхностного слоя;
- 3—для децимолекулярного поверхностного слоя;
- 4 – для объемной воды.

Определим плотность поверхностного слоя воды в зависимости от изменения давления при постоянной температуре 293К .

Для этого воспользуемся формулой [7]:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0 / \tau_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma$ – плотность поверхностного слоя воды, $\text{кг}/\text{м}^3$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – плотность обычной воды, $\text{кг}/\text{м}^3$, $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – автоадсорция воды, $\text{моль}/\text{м}^2$, $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – толщина поверхностного слоя воды, м.

Для определения $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0$ в формуле (1) воспользуемся уравнением [7], которое после ряда преобразований сводится к виду

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{S_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{d\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0}{dT} \right)_p. \quad (2)$$

Подставив уравнение (2) в уравнение (1) получим

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} \left[\frac{\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{S_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{d\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0}{dT} \right)_p \right]. \quad (3)$$

Из уравнения (3) можно вычислить поверхностную плотность воды по изменению ее межфазного натяжения в зависимости от давления.

Результаты расчетов по уравнению (3) для монослоя воды представлены в Таблица 1.

В этих расчетах толщина монослоя воды принята $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 3,1 \cdot 10^{-10}$ м. Для определения молярной и избыточной энтропии воды под давлением, необходимых для этих расчетов, воспользовались уравнением Тэта, полученным на основе

экспериментальных данных по сжатию воды до 50МПа при различных температурах. Производную $(d\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0/dT)_p$ нашли путем обработки данных, представленных на Рис.2 [7]. На основании величин плотности были определены также мольные объемы обычной ($V_{\text{H}_2\text{O}}^0$) и поверхностной воды ($V_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma$).

Величина погрешности проведенных расчетов определяется, прежде всего, ошибкой при нахождении производной $(d\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0/dT)_p$, что составляет ~10%.

Таблица 1.

Сравнение некоторых свойств жидкой воды с аналогичными свойствами ее поверхностного монослоя при 293К.

№	P, мПа	$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $10^{-3}\text{Дж}/\text{м}^2$	$-\left(\frac{d\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^0}{dT}\right)_p$, $10^{-3}\text{Дж}/\text{м}^2\text{К}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $\text{кг}/\text{м}^3$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma$, $\text{кг}/\text{м}^3$	$V_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $10^{-6}\text{м}^3/\text{моль}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma$, $10^{-6}\text{м}^3/\text{моль}$	$(V_{\text{H}_2\text{O}}^\sigma - V_{\text{H}_2\text{O}}^0)$, %
1	0,1	72,82	0,1579	998,2	851,0	18,03	21,5	17,3
2	6,0	73,09	0,1643	1002,2	849,7	17,96	21,8	17,93
3	10,0	73,30	0,1668	1005,0	849,4	17,91	21,9	18,32
4	27,2	74,06	0,1866	1013,5	842,1	17,76	21,8	20,38

Таким образом, данные Рис.1 и Таблицы1 позволяют нам исследовать структуру поверхностного монослоя воды в зависимости от изменения температуры и давления, т.е. от условий, определяющих процесс гидратообразования газов.

Из анализа данных Рис.1 и Таблицы 1 видно, что если при давлении 0,1мПа и температуре 293К плотность обычной жидкости воды составляет $998,2\text{кг}/\text{м}^3$, то плотность поверхностного монослоя воды составляет $851\text{кг}/\text{м}^3$ и чем больше разница в температуре, тем больше разница в плотностях. Таким образом, плотность поверхностного монослоя воды значительно ниже плотности обычной жидкой воды.

Из анализа данных Таблицы 1 также видно, что зависимость плотности от давления как для объемной воды, так и ее поверхностного монослоя очень незначительна, но все же увеличение давления приводит к увеличению плотности обычной воды.

Для поверхностного монослоя воды этот фактор действует отрицательно. Например, если при 293К и 0,1мПа плотность объемной воды составляет $998,2\text{кг}/\text{м}^3$, то при давлении 27.2мПа она равняется $1013,5\text{кг}/\text{м}^3$. Но при таких же условиях, т.е. при повышении давления от 0,1мПа до 27,2мПа плотность поверхностного монослоя воды уменьшается от $851\text{кг}/\text{м}^3$ до $842.1\text{кг}/\text{м}^3$.

Таким образом, как видно из приведенных выше данных изменений температуры и давления соответственно в интервалах (273÷293)К и (0,10÷27,2)мПа при переходе воды из объемного состояния в состояние поверхностного монослоя ее плотность на (15÷17)% становится меньше плотности объемной воды.

Как видно из данных Таблицы 1, в отличие от изменения плотности воды при ее переходе от объема в состояние поверхностного монослоя мольный объем ее не уменьшается, а, наоборот, увеличивается. Например, если при 293К и 0,1мПа мольный объем воды составляет $18,03 \cdot 10^{-6}\text{м}^3/\text{моль}$, то мольный объем поверхностного монослоя становится $21,15 \cdot 10^{-6}\text{м}^3/\text{моль}$, и чем выше давление, тем выше эта разница.

Таким образом, плотность и мольные объемы поверхностного монослоя воды в достаточной степени отличаются от аналогичных ее свойств в объеме воды.

Теперь указанные свойства поверхностного монослоя воды сравним с аналогичными свойствами воды в пустой гидратной решетке.

Зная, что при 293К плотность воды в гидратном состоянии составляет 796 кг/м^3 , а плотность монослоя воды 842 кг/м^3 , можем заключить, что они достаточно близки (разница $\sim 6\%$).

Если же сравнить мольные объемы воды в гидратной решетке ($22,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$) с аналогичным ее состоянием в поверхностном монослое воды ($21,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$), то окажется, что они тоже достаточно близки (разница $\sim 6,6\%$).

Таким образом, из приведенного выше анализа следует, что структура поверхностного монослоя воды имеет структуру, очень близкую к структуре воды в гидратном состоянии. Это доказывается еще и тем, что если мы определим параметры кристаллической структуры воды в гидратном состоянии и в состоянии монослоя, то они также окажутся достаточно близкими.

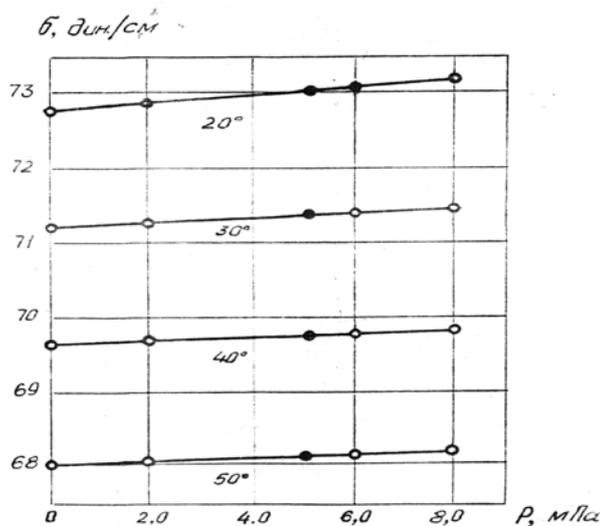


Рис.2.

Зависимость поверхностного натяжения воды от давления при различных температурах: ° - при повышении давления, • - при понижении давления.

Для подтверждения сказанного вычислим параметры кристаллических решеток упомянутых выше структур воды. Для этого воспользуемся формулой

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{N}{N_0 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}}, \quad (4)$$

a_0 - параметр кристаллической структуры воды, N - число молей воды, составляющей данную структуру, N_0 - число Авогадро ($N_0 = 0,6024 \cdot 10^{24}$),

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ - плотность воды в данном структурном состоянии.

Тогда подставив в формулу (4) параметры гидратной структуры воды $N=46$; $\rho_{\text{H}_2\text{O, гид.}} = 0,0442 \cdot 10^6 \text{ моль} / \text{м}^3$, находим $a_0 = 12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Для случая же поверхностного монослоя, когда $N=46 \text{ моль}$ и $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04728 \cdot 10^6$, находим, что $a_0 = 11,73 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Как видно, параметры кристаллической структуры воды пустой гидратной решетки и поверхностного монослоя тоже дают достаточно близкие результаты (разница $\sim 2,3\%$).

Таким образом, все сравниваемые показатели пустой гидратной решетки и поверхностного монослоя воды показывают достаточно близкие результаты, что и позволяет сделать окончательный вывод, что структура поверхностного монослоя воды, по существу, представляет собой структуру воды в состоянии пустой гидратной решетки и что для перехода структуры обычной жидкой воды к структуре воды в гидратном состоянии не обязательно потребуется присутствие газа - гидратообразователя, а достаточно лишь наличие раздела фаз, в т.ч. раздела фаз жидкой воды с ее собственным паром.

1. M.Stakelberg, H.Muller, *Z.Electrohem.*, **58** (1954) 40.
2. W.F.Claussen, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 259.
3. W.F.Claussen, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 1425.
4. L.Pauling, R.E.Marseh, *Pras.Nat.Acad. Sei., USA*, **38** (1952) 112.
5. Ю.Ф.Макогон, *Гидраты природных газов. Издательство «Недра» Москва, (1974).*
6. P.M. Мусаев, *К вопросу о механизме образования газов гидратов и методов борьбы с ними. В кн.: Борьба с технологическими осложнениями и совершенствование процессов подготовки и переработки газа, Баку, (1985).*
7. В.Н.Хабаров, А.И.Русанов, Н.Н.Качурова, *Коллоидный журнал, XXXVIII № 1 (1976) 120.*

BOŞ HİDRAT QƏFƏSİNİN MAYE SUYUN FAZALAR ARASI GƏRGİNLİK NƏZƏRİYYƏSİ ƏSASINDA FORMALAŞMA MEXANİZMİNİN ÖYRƏNİLMƏSİNƏ DAİR

R.M.MUSAYEV, M.A.ALİYEV, R.S.BABAYEV, X.Q.AQAMİROV

Məqalə qazların hidrat əmələ qətməsi prosesində hidrat qəfəsinin formalaşması mexanizminin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Bunun üçün sərbəst suyun fazalar arası dəyişiklik nəzəriyyəsi əsas götürülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, sərbəst su səthi monolayı və boş hidrat qəfəsinin sıxlıqları və mol həcmələrinin demək olar ki, eyni qiymətlərə malikdir. Bunu sərbəst su səthi monolayının kristallik parametrinin hidrat qəfəsi kristallik parametr göstəricisi ilə müqayisəsidə təsdiq etmişdir.

Aparılmış tədqiqatlar və araşdırmalar nəticəsində məqalədə son olaraq belə bir nəticəyə gəlinmişdir ki, sərbəst su səthi monolayı və boş hidrat qəfəsini təşkil edən su dənəkləri olar ki, eyni struktura malikdirlər. Başqa sözlə, maye suyun səthində-monolayda, o, heç hidrat əmələ gətirəcək qazla təmasda olmadan da elə hidrat strukturuna çox yaxın olan bir struktura malikdir. Hidrat əmələ qətirəcək qazın isə bu səthlə təmasda olması yalnız bu struktur boşluqlarının qaz molekulları ilə tutulması və bunun nəticəsində müvafiq energetik dəyişikliklərin baş verməsi ilə sistemin kristall halına keçməsi ilə nəticələnən bir haldır.

SUMMARY ON STUDYING THE MECHANISM OF FORMATION OF EMPTY HYDRATE CELL ON THE BASIS OF THE ENERGETIC CHANGES AMONG THE MOLECULES

R.M.MUSAYEV, M.A.ALIYEV, R.S.BABAYEV, X.G.AGAMIROV

The formation of the hydrate cell structure has been considered in respect to the theory of interfacial tension liquid water. The density, the molar volume and others parameters of the water surface monolayer have been compared with analogous parameters of empty hydrated cell. The structure of free water surface monolayer had the same one of the hydrated cell.

The hydrated structure on the surface of water existed also in the absence of its contact with gas, and the gas molecules on its surface have been allowed to fill the empty structures and as a result crystalline hydrates have been formed.

Редактор: А.Гарибов