

Э.А. Максимова, Н.П. Овчинников, Е.Ю. Светкина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

По результатам лабораторных экспериментов получена кинетическая зависимость гидратообразования от наличия магнитных полей. Обосновано влияние магнитного поля на процесс гидратации структур воды при образовании искусственных газовых гидратов. Установлено, что магнитное поле является катализатором образования больших молекулярных ассоциатов и клатратных структур.

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

За результатами лабораторних експериментів отримана кінетична залежність гідратоутворення від наявності магнітних полів. Обґрунтовано вплив магнітного поля на процес гідрататії структур води при утворенні штучних газових гідратів. Встановлено, що магнітне поле є каталізатором створення великих молекулярних асоціатів та клатратних структур.

RESEARCH KINETICS OF HYDRATE FORMATION IN THE MAGNETIC FIELD

According to the results of laboratory experiments the kinetic dependence by hydrate formation on the availability of magnetic fields is obtained. The influence of magnetic field on the process of hydration water structures in the formation of artificial gas hydrates is substantiated. It is established that the magnetic field is a catalyst for the formation of large molecular associates and clathrate structures.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке угольных месторождений происходит интенсивный выброс попутных углеводородных газов в окружающую среду. По данным ученых Государственной Академии Холода (Л.Ф. Смирнов, И.Г. Чумак), запасы шахтного метана только в Украинской части Донбасса оцениваются порядка пяти триллионов кубических метров.

На кафедре подземной разработки месторождений Национального горного университета ведутся исследования по созданию искусственных газовых гидратов из газа дегазационных скважин Донецкого угольного бассейна. Исследования направ-

лены на разработку технологии перевода метановоздушной смеси дегазационных скважин Донецкого региона в газогидратное состояние с последующей его оптимальной транспортировкой промышленным и энергетическим компаниям для дальнейшего использования в качестве энергоносителя [1]. Так как дегазационные скважины территориально разбросаны по шахтным полям, то очевидна необходимость создания такой мобильной установки с ускоренной технологией, которая позволит непрерывно переводить выходящий из скважин газ в твердую фазу, во избежание необходимости аккумулирования газовой фазы вблизи каждой дегазационной скважины.

Поскольку ускорение процесса гидратообразования является одной из основных научных и практических целей изучения природы гидратов, то становится очевидным, что необходимо детально исследовать это явление с точки зрения молекулярной теории.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одним из методов интенсификации технологических процессов в области криохимии является магнитная обработка водных растворов. Эта предпосылка легла в основу применения методов классической магнитохимии для ускорения процесса гидратообразования. Известно, что скоростями химических реакций можно варь-

ировать при сообщении системе энергии гораздо меньшей, чем энергия теплового потока [2]. Таким образом, цель нашей работы – изучение кинетики образования газогидратов в присутствии магнитных полей для ускорения процесса гидратообразования.

На кафедре подземной разработки месторождений НГУ в 2009 – 2011 гг. была получена серия опытных образцов газового гидрата CH_4 при различных параметрах на созданных лабораторных установках НПО-1, 2, 3, 4. При изучении кинетики образования газогидратов, была использована усовершенствованная установка НПО-5, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

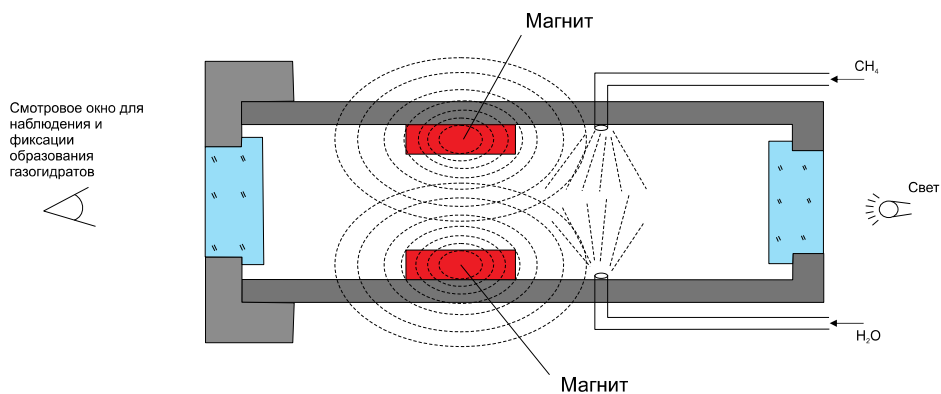


Рис. 1. Реактор НПО-5

В реактор из газового баллона через редуктор высокого давления подается метан. Одновременно с газом насосом под давлением подается вода через высоконапорные форсунки, благодаря которым она распыляется до состояния «туман». Реактор помещен в специальную климатологическую камеру для поддержания постоянного температурного режима.

При проведении эксперимента в реакторе было задано давление 4 МПа, эксперимент проводился в температурном режиме в диапазоне от + 0,5 до + 4 °С (табл. 1). Тех-

нологически было осуществлено принудительное перемешивание в реакторе газа и воды. Первые признаки гидратообразования были обнаружены при 0,5 °С через 4 ч (рис. 2).

Для создания магнитного поля внутри реактора было помещено 4 магнита (рис. 1). При тех же параметрах, но в магнитном поле, начали формироваться газогидратные структуры в ускоренном режиме (табл. 2, рис. 3).

Таким образом, при обычном перемешивании гидрат метана образовывается от

4-х до 7-ми ч, соответственно при температурах от +0,5 до +4 °С (рис. 2), а при таком же перемешивании, но в магнитном поле – период их образования сокращается в 2 раза в низком диапазоне температур (рис. 2), при $P = 2 \text{ МПа} = \text{const}$.

ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ ОБЫЧНОМ
ПЕРЕМЕШИВАНИИ ($P = 4 \text{ МПа}$) Таблица 1

| $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $T, \text{ час}$ |
|-----------------------------|------------------|
| 0,5 | 4,0 |
| 1,0 | 4,2 |
| 1,5 | 4,6 |
| 2,0 | 5,1 |
| 2,5 | 5,6 |
| 3,0 | 6,0 |
| 3,5 | 6,2 |
| 4,0 | 6,5 |

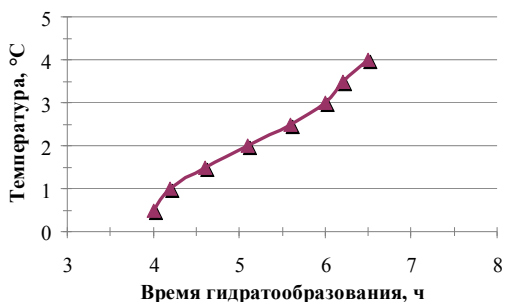


Рис. 2. Перемешивание водогазовой смеси в реакторе

ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ ПРИ ОБЫЧНОМ
ПЕРЕМЕШИВАНИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
($P = 4 \text{ МПа}$) Таблица 2

| $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $T, \text{ час}$ |
|-----------------------------|------------------|
| 0,5 | 2,0 |
| 1,0 | 2,2 |
| 1,5 | 2,5 |
| 2,0 | 2,8 |
| 2,5 | 3,2 |
| 3,0 | 3,6 |
| 3,5 | 3,9 |
| 4,0 | 4,2 |

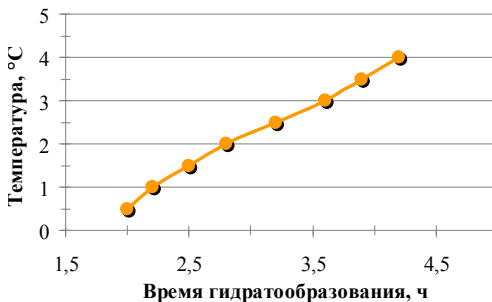


Рис. 3. Перемешивание водогазовой смеси в реакторе в магнитном поле

Процесс образования газогидратов происходит при охлаждении водного раствора газа при повышенном давлении. На первом этапе выделяется кристаллический гидрат растворенного газа с определенным химическим составом и кристаллографическими свойствами. Молекула CH_4 занимает полость, образованную молекулами воды, скорость образования которой зависит от магнитного поля и состава водного раствора.

Как нам представляется, одним из основных процессов образования газогидратов является процесс перестройки структуры воды, который оказывает очень большое влияние на кинетику гидратообразования.

Имеются результаты довольно надежных экспериментальных исследований, которые свидетельствуют о том, что магнитная обработка заметно влияет на перестройку структуры воды, как например – гидратацию ионов. С одной стороны, как было выяснено В.С. Духаниным и Н.Г. Ключниковым [3, 4], омагничивание приводит к некоторому «разрыхлению» структуры воды, сопровождаемому ее упорядочением и увеличением числа долгоживущих «мерцающих» групп. С другой стороны, по данным В.И. Классена [4], происходит увеличение числа свободных мономерных, более подвижных молекул воды и, как следствие, возрастает активность такой водной системы, что неизбежно отражается на ее физико-химических

свойствах.

Влияние магнитных полей на природные водные системы или ионы, всегда в них содержащиеся, основано на объединении продуктов диссоциации воды – гидроксидов и гидроксония в кольца, устойчивость которых была предсказана Липпинкоттом [5].

Таким образом, омагничивание системы приводит к специфическому структурированию воды, содержащей ионы после ее магнитной обработки. Например, Л.Д. Кисловский и В.В. Пучков [6] выдвигают гипотезу об образовании больших молекулярных ассоциатов вокруг ионов кальция (наиболее

характерной примесью в технической и природной воде).

Л.Д. Кисловский основывается при этом на представлении Л. Полинга (L. Pauling) о наличии в воде клатратных структур, играющих основную роль в образовании газовых гидратов. Такие структуры могут существовать в воде тем дольше и быть развиты тем больше, чем в большей степени соответствуют размерам полостей находящиеся в них ионы или молекулы. Диаметр гексааквакомплекса кальция (рис. 4), равный 0,516 нм, хорошо соответствует диаметру одной из полостей клатратной структуры (0,52 нм).

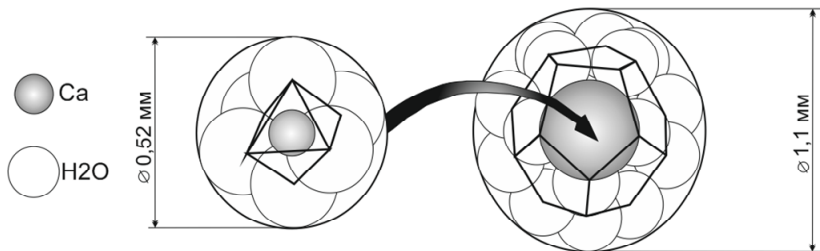


Рис. 4. Стабилизация гексааквакомплекса кальция $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ в полости додекаэдрической структуры воды: а – гексааквакомплекс кальция; б – додекаэдрическая структура из молекул воды [6]

Это приводит к образованию больших метастабильных ионов, которые могут значительно изменять структуру и свойства воды. Аналогичным образом, кроме ионов кальция, могут быть и другие заполнители клатратных пустот – например, молекулы метана. Для возникновения таких аквакомплексов необходимо преодолеть определенный активационный барьер, что и происходит при воздействии магнитного поля.

Следует заметить, что хотя гексааквакомплексы метастабильны, время их существования может исчисляться многими часами.

В природных водах, которые содержат катионы кальция, процесс образования газовых гидратов ускоряется за счет образования аквакомплексов, которые являются

центрами кристаллизации. В нашем случае, дополнительным катализатором процесса является влияние магнитного поля, под действием которого ускоряется образование полостей.

Природная вода всегда содержит примеси различных веществ, в том числе газов, являясь микрогетерогенной системой. Она представляет собой открытую систему, обменивающуюся со средой не только энергией, но и веществом, и не может рассматриваться как равновесная. Ей свойственны замедленные структурные переходы, поэтому необходимо также рассмотреть «преднарушения» структуры воды различными магнитными воздействиями, обусловленными процессом растворения газа и образования газогидратов. Молекулы воды, связь которых с другими молеку-

лами чем-либо ослаблена, подвержены воздействию слабых магнитных полей. Легче всего подвергается воздействию молекула, сохранившая одну прочную водородную связь. Отмеченное возможное перераспределение молекул по различным энергетическим уровням может повлиять на химические реакции и биологические эффекты.

Существует ряд гипотез воздействия магнитного поля на ионы солей, растворенных в воде. Первая состоит в том, что под влиянием магнитного поля происходит поляризация и деформация ионов, сопровождающаяся уменьшением их гидратации (степени «рассеянности» в толще воды), повышающей вероятность их сближения и, в конечном счете, образования центров кристаллизации. Вторая – предполагает действие магнитного поля на коллоидные примеси воды. Третья гипотеза объединяет представления о возможном влиянии магнитного поля на структуру воды. Это влияние, с одной стороны, может вызвать изменения в агрегации молекул воды, с другой – нарушить ориентацию ядерных спинов водорода в ее молекулах. Поскольку в природных условиях газогидратные залежи сформированы в минерализованных подземных водах либо в морской воде, то и понятно, что процессы гидратообразо-

вания идут в ускоренном темпе в воде, насыщенной солями.

Обязательным условием процессов магнитохимии является перемещение водной системы и магнитного потока относительно друг друга. В связи с этим, при изучении кинетических особенностей процесса гидратообразования в нашем случае, мы смесь газ – вода перемешивали.

В проведенных нами исследованиях отмечается наличие оптимальной скорости перемешивания. Причины такой закономерности не выяснены. Вероятно, что с увеличением скорости возрастает действие сил Лоренца, а также увеличивается сила индуцированного тока.

ВЫВОДЫ

1. Под влиянием магнитного поля, происходит молекулярная перестройка и ускоряется гидратообразование.

2. Атомы кислорода и водорода при взаимодействии образуют дополнительные молекулы воды, которые компенсируют возможную нехватку воды для ускоренного гидратообразования.

3. При воздействии магнитного поля возникают аквакомплексы, которые становятся «каркасом» для молекулы метана.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение искусственных газовых гидратов из метановоздушной смеси дегазационных скважин: отчет о НИР № АД-404/27577 ДС / НИИ горных проблем АИН Украины; рук. В.И. Бондаренко. – Д., 2013. – 48 с.

2. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 183 с.

3. Ключников Н.Г. Неорганический синтез: учеб. пособие (2-е изд., перераб.) / Н.Г. Ключников. – М.: Провещение, 1988. – 240 с.

4. Духанин Г.П. Термодинамические расчеты химических реакций: учеб. пособие / Г.П. Духанин, В.А. Козловцев. – Волгоград: ВолгГТУ, 2010. – 96 с.

5. Champe P. Lippincott Williams & Wilkins / P. Champe, R. Harvey, D. Ferrier. – Philadelphia: Lippincott's illustrated reviews: biochemistry, 2005. – 534 p.

6. Кисловский Л.Д. Метастабильные структуры в водных растворах / Л.Д. Кисловский, В.В. Пучков; под ред. проф., д.т.н. В.И. Классена // Вопросы теории магнитной обработки воды и водных систем: сб. науч. тр. ЦНИИ ИТИЦМ, 1971. – С. 25 – 31.

ОБ АВТОРАХ

Макимова Элла Александровна – к.г.-м.н., доцент кафедры подземной разработки месторождений Национального горного университета.

Овчинников Николай Павлович – к.т.н., доцент кафедры подземной разработки месторождений Национального горного университета.

Светкина Елена Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры химии Национального горного университета.