

Национальная Академия наук Украины
Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины
Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
Институт физики полупроводников НАН Украины им. В.Е. Лашкарева
ЗАО «НПК «Наука»
Харьковский национальный университет радиоэлектроники

Сборник научных трудов
IV Международной научной конференции

«ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ БАЗА НАНОЭЛЕКТРОНИКИ»

30 сентября - 3 октября 2011г.

Харьков - Кацивели
2011

ВЗАЄМОДІЯ МЕТАНУ З ВОДОЮ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ ТА МОЖЛИВІСТЬ ЙОГО ДЕТЕКТУВАННЯ МЕТОДОМ АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Мачехін Ю.П., Кухтін С.М.

Харківський національний університет радіоелектроніки

61166, Харків, пр. Леніна 14, каф. Фізичних основ електронної техніки, тел.(057)7021484.

E-mail: sergeikukhtin@hotmail.com

The detection and concentration measurement of dissolved methane and other hydrocarbon gases in a water medium are essential in natural gas deposit search on a seafloor, environmental monitoring and providing safety within industrial facilities. Optical methods are very promising for this purpose. They offer higher accuracy compared to competitive methods, possibility of precise real time measurements and capable of remote operation. However, successful implementation of spectroscopic gas sensing techniques for aqueous measurements require better understanding of the processes of gas dissemination and possible intermolecular interactions between gas and water, which can result in inappropriate spectral line shifts. In this thesis we describe basic water-methane interactions and feasibility of laser modulation spectroscopy method for methane sensing dissolved in water on a great depth.

Спектральні методи детектування метану широко відомі і вже довгий час застосовуються як для лабораторних задач, так і практичних атмосферних вимірів. Останнім часом, враховуючи зростаючий інтерес до глибоководних покладів метангідратів, як альтернативного джерела видобутку енергоносіїв і досліджень пов'язаних з хімічними процесами в морях, нагальною стала проблема розробки нових методів детектування і виміру концентрації газів у воді. Безперечно, найбільший інтерес серед легких вуглеводнів викликає саме метан, оскільки він присутній у більшості клатратних з'єднань і має велику цінність з енергетичної точки зору. Тим не менш, впровадження спектральних методів детектування метану розчиненому у воді потребує дослідження процесів взаємодії цих речовин, а саме ступінь розчинності метану у воді та залежність цього показника від солоності води, а також в залежності від температури і зміни тиску. Крім того, важливим питанням є можливі зміни частот поглинання метану, що пов'язані з впливом водної середовища та високого тиску. В цих тезах розглянуто питання доцільності детектування розчину метану у воді і фактори, що можуть впливати на ефективність спектральних вимірів в цих умовах.

Розчинність метану у воді.

Метан - найпростіша стабільна молекула серед вуглеводнів, що побудована у вигляді тетраедра з відстанню між атомом вуглецю і водню – 1,091 Å. Ця молекула має високу симетричність, враховуючи її будову і однаковий кут між чотирма атомами водню, що складає близько 109,5°. Це робить її неполярною молекулою з дуже низьким дипольним моментом. Оскільки метан - молекула неполярна і зв'язки з водою дуже слабкі, то розчинність метану у воді теж досить невисока.

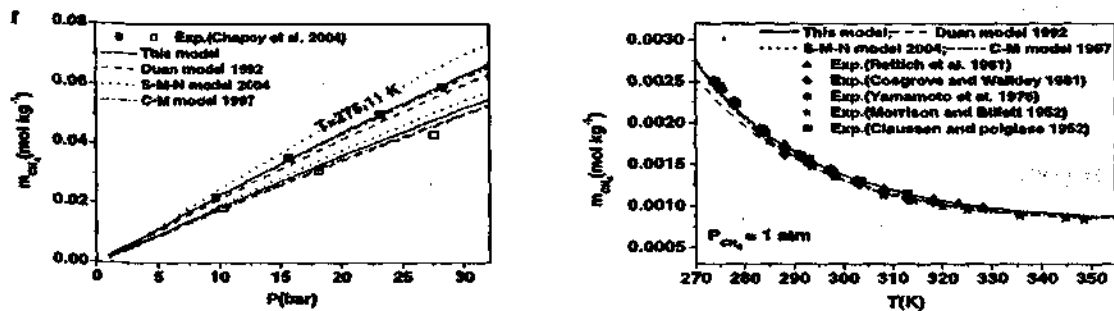


Рисунок 1 – Залежність розчинності метану у воді, як функція від P і T .

Як широко відомо, розчинність будь якого газу, згідно з законом Генрі, пряма пропорційна його парціальному тиску над рідиною, тому з збільшенням глибини розчинність метану буде зростати. Також, на відміну від деяких розчинників, як NaCl розчинність метану нелінійно зменшується зі збільшенням температури. Наявність NaCl та інших розчинених речовин і електролітів також суттєво впливає на розчинність метану.

На рисунку 1 представлена залежність розчинності метану у воді, як функція від тиску і температури. Наведені результати отримані авторами експериментально і шляхом математичного моделювання.

Розчин NaCl вносить суттєвий вплив (див. рис. 2), причому спостерігається сильна залежність від температури. Дійсно, посилаючись на дані цих досліджень, при високих температурах спостерігається постійний максимальний рівень розчинності метану на рівні 10^{-4} моль/кг. Тим не менш при більш низьких значеннях температури наявність со вносить суттєвий вплив і при концентраціях $m_{NaCl} > 6$ моль/кг температурна залежність майже не змінюється.

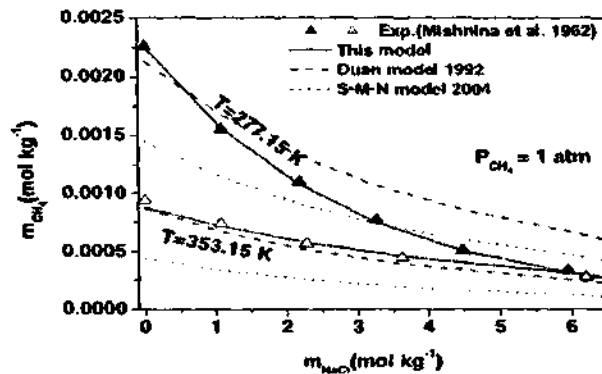


Рисунок 2 – Залежність розчинності метану у воді, як функція солоності розчину.

Для прісної води на глибинах 1000м розчинність метану складатиме близько моль/кг. Солоність Чорного моря в глибоководних шарах близько 22-22,5 проміле, що еквівалентні кількості речовини близько 0,375 моль/л води. Тому для морської води розчинність метану зменшиться лише на декілька відсотків порівняно з прісною. Такі концентрації метану більш ніж прийнятні для ефективного детектування методом лазерної модуляційної спектроскопії.

Спектроскопічні особливості детектування метану у воді.

Зважаючи на низькі показники концентрації метану у розчині води, нами було обрано метод модуляційної лазерної спектроскопії. Цей метод значно більш точний порівнянні з класичним застосуванням абсорбційної спектроскопії, коли вимірюється згасання оптичного сигналу при проходженні крізь дослідний шар. При застосуванні цього методу, використовується частотно-модульоване лазерне випромінювання частоті лінії поглинання газу. Це дозволяє виключити вплив води на потужність оптичного сигналу, що реєструється на фотодіоді, та проводити навішування на лінії поглинання метану у воді та детектування його концентрації по другій та третій гармонікам оптичного сигналу.

Метан має досить сильні лінії поглинання в ІЧ діапазоні біля 3,31 мкм та 7,69 мкм, що досить часто застосовуються при спектральних дослідженнях. Тим не менш, наявність води накладає певні обмеження з огляду на вибір спектрального діапазону. Вода має досить сильний рівень поглинання в ІЧ діапазоні, що зростає зі збільшенням довжини хвилі (див. рис.3), крім того виміри мають проводитись дистанційно з передавачем

оптичного сигналу за допомогою оптоволоконних ліній зв'язу, що мають мінімальний рівень поглинання близько 0,2 дБ/км в спектральному діапазоні 1,5-1,6 мкм.

З огляду на це, найбільш прийнятною є лінія R6 смуги $2\nu_3$, на довжині хвилі близько 1,65 мкм. Ця лінія зумовлена коливально-ротаційним переходом другого обертопу фундаментальної коливальної частоти $3025,5 \text{ cm}^{-1}$. У цій області ІЧ діапазону лінії поглинання метану не інтерферують з лініями поглинання атмосферних газів та води, тому не будуть спостерігатися значні зміни ліній поглинання і, відповідно, не буде фізичних причин для виникнення невиключної систематичної похибки при вимірі концентрації газу.

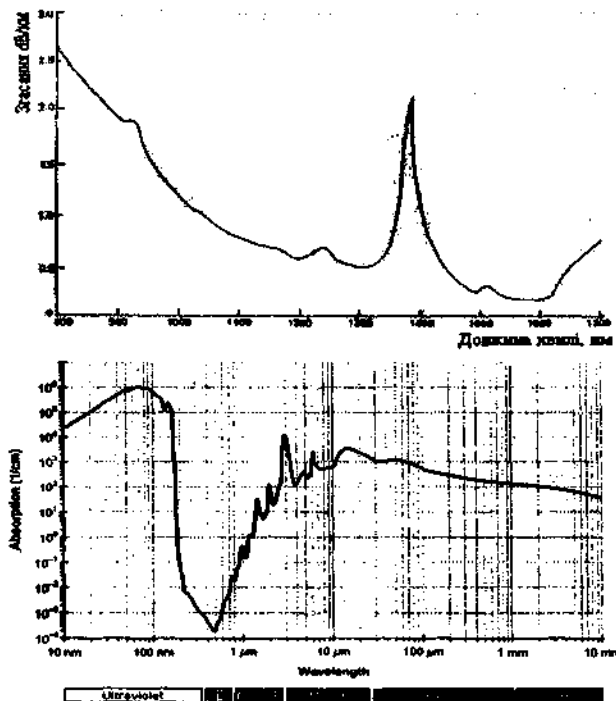


Рисунок 3 – Спектр поглинання оптичного волокна (верх.) і води (нижн.) в ближньому ІЧ діапазоні.

Вплив води під високим тиском на лінії поглинання метану.

Існує досить мало робіт в яких би проводились спектральні дослідження метану розчиненому у воді і у вигляді метангідратів. Це насамперед пов'язано зі складнощами роботи, оскільки поглинання води у ближньому ІЧ діапазоні значно перевищує поглинання метану. Присутні роботи по ІЧ спектроскопії клатратних з'єднань при екстремально низьких температурах. Вони дають досить контроверсійні результати по уширенню ліній поглинання вібраційних переходів в районі 1,65 мкм, але ці роботи присвячені метангідратним сполукам при дуже низьких температурах, що складають до одиниць і десятків К.

Існують і деякі роботи по вивченню ІЧ спектрів метангідратів при нормальних температурах. В своїй роботі D.D Klug проводив виміри зсуву вібраційного піку молекули метану на частотах близько 3050 cm^{-1} у метангідраті. На рисунку 4 зображено зміну частоти піку, як функцію від тиску. Згідно отриманих даних, зсув вібраційного переходу проходить в область більш низьких частот з підвищенням тиску. Величина зсуву досить мала і дорівнює приблизно 10 cm^{-1} при збільшенні тиску на 1 ГПа, що

дорівнює $1,2 \text{ cm}^{-1}$ на 10^3 атм . Наведені дані також будуть справедливими і для другого обертопу на довжині хвилі $1,65 \text{ мкм}$, зважаючи на однаковий характер обох переходів.

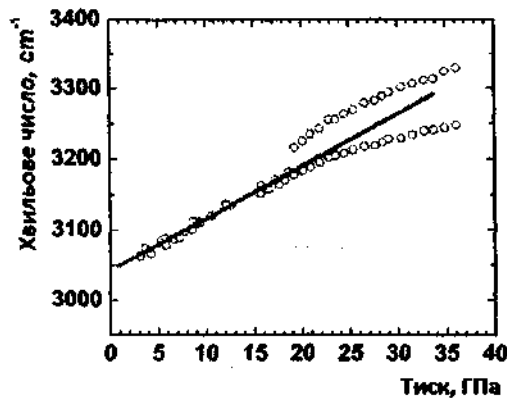


Рисунок 4 – Зміна частоти абсорбційного коливального піку метану в метангідраті зі зміною тиску

В дослідному зразку між метаном і молекулами води льоду структури VII присутній сильний зв'язок. В ІЧ спектрі з'являються піки пов'язані з О-Н зв'язком між метаном та кліткою. З огляду на те, що найбільш ймовірними серед можливих взаємодій молекули метану і молекул води, є саме водневий зв'язок, то можна стверджувати, що в рідинному стані він буде проявлятися дуже слабо і є суттєвим буде тільки в випадку знаходження метану всередині клітки льоду.

Список літератури:

1. Machekhin Yu.P. Principle of remote control over the presence of dissolved gases in water media [Text] / Yu. P. Machekhin, S. M. Kukhtin, S. M. Bashchenko, A. M. Negriiko // *Physical Oceanography*. – 2010 – Vol. 20 – №4 – pp. 308–316.
2. Иванов, А.П. Физические основы гидрооптики [Текст] / А.П. Иванов – Минск: Наука и техника, 1975. – 498 с.
3. Kukhtin S. M. Remote intelligent concentration measurement of gas dissolved in water [Text] / S. M. Kukhtin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010 – Vol. 238 – 7 p.
4. Zhenhao D. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar/ Zhenhao D., Shide M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta* – 2006 – Vol. 70 – pp. 3369–3386.
5. Klug, D.D. Hydrogen-bond dynamics and Fermi resonance in high-pressure methane filled ice [Text]/ D.D. Klug, J.S. Tse, Z. Liu, R.J. Hemley// *The Journal of Chemical Physics* -2006 – Vol. 125 – 6 p.