

Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет радиоэлектроники
Академия наук прикладной радиоэлектроники
ЗАО «НПК «Наука»
НТО РЭС Украины
НТО РЭС им. А.С. Попова РФ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

**2-й Международной научной конференции
«ЭЛЕКТРОННАЯ КОМПОНЕНТНАЯ БАЗА.
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ»**

30 сентября - 3 октября 2009г.

Харьков - Кацивели
2009

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ПУЗЫРЕЙ МЕТАНА В ВОДЕ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ МЕТАНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Контарь А.А., Мачехин Ю.П., Кухтин С.М.

Харьковский национальный университет радиозлектроники

61166, Харьков, пр. Ленина, каф. ФОЭТ, тел +38(057)702-14-84, E-mail: yuri_m49@mail.ru

Methane is the most demanded among all available fossil fuels and its use increased globally over passed few decades. Ocean deposits of methane considered as the largest on the planet, including underground gas pools and methane hydrate sediments. The most perspective method of methane detection under water surface is the laser spectroscopy method, which allows not only detection, but concentration estimation of the last one. Effective implementation of the laser spectroscopy method requires fundamental research in the field of sea methane formation. The basic principles of methane formation have been studied. The methane hydrate structures formation is also described in this thesis.

Принципы современной линейной лазерной спектроскопии позволяют разрабатывать методы и аппаратуру, обеспечивающие регистрацию газов и паров веществ в воздушной среде. Основными условиями, позволяющими успешно использовать лазерную поглощательную спектроскопию, являются, во-первых, стабильность основных характеристик спектров поглощения контролируемых газов, что позволяет использовать лазеры с длиной волны излучения совпадающей с основными линиями поглощения газов в реальных, а не лабораторных, физических условиях; во - вторых, незначительный уровень линейного поглощения лазерного излучения в воздухе позволяет выделять и регистрировать селективные поглощательные эффекты, и по ним оценивать уровень поглощения лазерного излучения, что в конечном итоге обеспечивает не только регистрацию газов, но и, при определенных условиях, измерять концентрацию последних.

В докладе представлены результаты изучения физико-химических принципов трансформации метановых пузырей в воде, влияющие на возможность регистрации метана в водных средах методами лазерной спектроскопии. Необходимость регистрации и измерения концентрации газов в воде связана в первую очередь с поиском углеводородов в различных водоёмах, включая моря и океаны. Среди всех потенциально важных газов наибольший практический интерес представляет метан, как основной источник природных энергоресурсов. Таким образом, для разработки оптимальных условий поиска метана в воде методами лазерной спектроскопии, необходимо изучение условий формирования газового метана и метаногидратов в природных условиях в воде.

В работе было учтено, что источниками метана на дне морей и океанов являются геохимические процессы, происходящие в недрах Земли - эндогенный метан, а также иловые осадки, образующиеся при эволюционном отмирании части биомассы - биогенный метан [1].

Процесс выделения метана носит спонтанный или непрерывный характер, который зависит от целого ряда факторов, в том числе от тектонических и биохимических процессов. Интенсивность выделения эндогенного метана при тектонических процессах резко возрастает, что может быть использовано в качестве информации о предстоящих геологических изменениях в данном регионе.

Как правило, выделение биогенного метана зависит от количества биомассы и интенсивности её преобразования метаногенными микроорганизмами.

Биогенный метан может накапливаться в иловых отложениях в адсорбированном состоянии и при нарушении условий адсорбции может выделяться в виде пузырьков различного диаметра. Известно [2], что растворимость метана в воде при нормальных условиях не превышает 0,0355 объёмных процента. Однако при увеличении давления растворимость метана в воде увеличивается и может составлять 1 моль на шесть молей воды с образованием метаногидратов. Образующиеся метаногидраты осаждаются на дне, создавая новые запасы метана.

При выбросе биогенного метана на скорость образования пузырей влияет интенсивность выделения и дисперсность газовой массы.

Образовавшийся метановый пузырь находится в оболочке из полярных молекул воды, между которыми рассредоточены различные катионы и анионы.

В морской воде содержатся различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), среди которых значительное место занимают различные амины. Большинство аминов имеет плотность в пределах 0,7-1,1 г/см³ и они хорошо растворимы в воде. К таким аминам относятся: амиламин, пропиламин, бензиламин, гитиламин, изобутиламин, а также изомеры этих аминов. Диаметр образующихся газовых пузырей может различаться на порядок и более от десятых долей микрона до 10 мм. Известно, что с увеличением диаметра газового пузыря оптические- $P_{(r)}$ площади поверхности - ρ , см² к объёму заключённого газа - V , см³ постепенно изменяется. Это определяет одну важную особенность, заключающуюся в том, что на количество молекул метана, находящихся в пузырях с малым (микронным) диаметром, приходится различное количество молекул ПАВ, по сравнению с количеством молекул ПАВ в пузырях с большим диаметром. Молекулы аминов адсорбированы углеводородной частью в объём, заполненный молекулами метана, а аминогруппа находится в водной оболочке, окружающей этот объём. Следовательно, молекулы метана внутри газового пузыря оказываются в положительном электрическом поле. Это может привести к наведённой индукционной ориентации молекул метана.

При подъёме [3] газового пузыря с глубины 2000 м происходят два основных физических процесса: увеличение радиуса газового пузыря, с одновременным увеличением концентрации адсорбированных молекул аминов.

На глубине около 1600 м скорость подъёма газовых пузырей составляет 0,25 м/с, а на глубине 1400 м достигает 0,28 м/с и остаётся в этих пределах до глубины 1200 м. Процесс дальнейшего подъёма метановых пузырей сопровождается уменьшением скорости подъёма, которая на глубине около 900 м уменьшается до 0,05 м/с. Такое изменение скорости подъёма газовых пузырей может быть обусловлено эффектом «вытекания» метана из газового пузыря и начала образования гидратных соединений.

В докладе представлены следующие этапы образования и трансформации метанового пузыря при его движении к поверхности.

В момент отрыва газового пузыря от центра истечения молекул метана концентрация молекул ПАВ может оказаться минимальной, и их гидрофобные части будут располагаться вдоль водной оболочки, т.е. на границе морская вода-газ. При подъёме газового пузыря до глубины 1600 - 1400 м происходит интенсивная адсорбция молекул аминов из окружающего пространства. Это приводит к увеличению концентрации молекул аминов на границе вода-газ с одновременной ориентацией в сторону объёма, заполненного газом.

Последующее заполнение пограничной области молекулами аминов сопровождается максимальной ориентацией гидрофобных частей в сторону молекул метана [4]. Одновременно происходит существенное уменьшение силы поверхностного натяжения морской воды.

Молекулы ПАВ превращают поверхность, образованную молекулами морской воды в ажурную конструкцию, через которую начинают диффундировать молекулы метана. Если учитывать, что расстояние в них от атома углерода до атома водорода составляет 1,093 Å, а угол между атомами водорода 109°, то при условии сохранения вращательных движений атомами водорода и наличии наведённого электрического заряда, молекула метана может внедриться между шестью молекулами воды с образованием гидратных состояний. В работе рассмотрены два варианта последующей трансформации метанового пузыря.

Первый вариант заключается в схлопывании газового пузыря из-за полного растворения метана в морской воде с образованием гидратов.

Второй вариант связан с заменой молекул метана на молекулы сероводорода и другие, растворённые в воде газы. Молекулы метана, адсорбированные между шестью молекулами воды, играют роль связывающего субстрата, в котором отсутствуют даже вращательные движения, а вся гидратно-метановая система обладает минимальным запасом свободной энергии и в форме метаногидратных соединений выпадает на дно морей и океанов, увеличивая тем

самым запасы стратегического сырья – метана. Следовательно, улавливать и собирать биогенный метан в Черноморской впадине целесообразно на глубинах 1300-1600м.

В природных условиях наиболее распространенными являются гидраты I и II типов. Эти структуры представляют собой различные кристаллические соединения молекул воды, что проявляется в изменении размеров, форм и расположения гидратных клеток. Метаногидраты в основном имеют структуру I типа. Простейшая кристаллическая структура I типа состоит из 46 молекул воды, образуя 2 малые клетки и 6 средних клеток. Структура II типа состоит 136 молекул воды, образуя 16 малых клеток и 8 больших клеток. Геометрические модели клеток в структурах I и II представлены на рис. 1. Обе структуры I и II становятся стабильными соединениями при заполнении как минимум 70% клеток одним “гостевым” газом, в частности, метаном. Наряду со структурами I и II типов, имеющими также название “простых гидратов”, существует структура типа H, которая требует внедрения двух “гостевых” газов для обеспечения своей стабильности. Она состоит 34 молекул воды, образуя 3 малые клетки, 12 немного более крупных клеток и 1 огромную клетку. Огромная клетка позволяет внедриться молекулам таких газов, как бутан. Структура H типа крайне редка в природе и известна только в мексиканском заливе. Отложения метаногидратов на дне черного моря представлены I структурой. Эффективная регистрация и изучение отложения метаногидратов возможно при использовании спектроскопии комбинационного рассеяния. В таблице 1 приведено описание клеток для структур I, II, H.

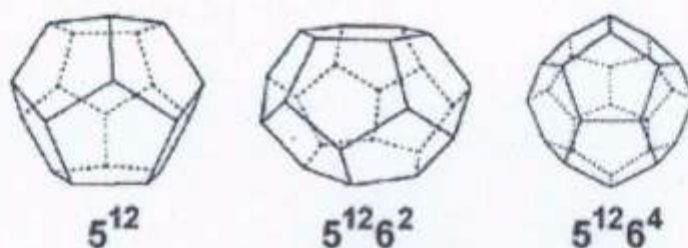


Рисунок 1 –клетки в структурах I и II типов

Таблица 1 – Геометрия гидратных клеток

Тип структуры	I	I	II	II	H	H	H
Размер клетки	малый	средний	малый	большой	малый	малый	огромный
Форма клетки	круглая	гиондная	круглая	круглая	круглая	круглая	гиондная
Описание клетки	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Номер клетки	2	6	16	8	3	12	1
Средний радиус (А)	3.91	4.33	3.902	4.683	3.91	4.06	5.71
Объем CH_4 относительно клетки	88.6%	75.7%	88.9%	67.5%	88.6%	н/д	н/д

На основе оценки динамики растворения метана в воде, в работе было предложено проводить спектроскопические исследования на глубинах более 1000 - 1200 м.

Литература

1. Совга Е.Е., Любарцева С.П.,Любицкий А.А. Метан стратегический ресурс Украины. Научная серия,современные проблемы океанологии. Выпуск 2. Севастополь 2007-58с.
2. Некрасов Б.В. Курс общей химии. Госхимиздат М.:1984-477с.
3. Гальченко В.Ф. Метаотрофные бактерии М.:ГЕОС, 2001-500с.
4. Путилов Н.Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Госхимиздат М.:1986 с 96-109с.