ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 800–804

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.2

ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА КСЕНОНА ИЗ ПАРОГАЗОВОЙ СРЕДЫ

© 2023 г. С. И. Ниненко[a,*], Е. В. Жовнерчук[b,c]

[a]*ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 108840, Москва, Россия*

[b]*ФГБНУ Научно-исследовательский институт медицины труда им. Н.Ф. Измерова, 105275, Москва, Россия*

[c]*Академия постдипломного образования ФГБУ ФНКЦ ФМБА России, 125371, Москва, Россия*

**e-mail: ninenko@hppi.troitsk.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.
После доработки 15.11.2022 г.
Принята к публикации 17.11.2022 г.

С использованием специальных двухкамерных установок изучено образование гидратов ксенона из парогазовой среды в зависимости от объема камеры. Исследовано влияние различных параметров на рост гидратов и величину насыщаемости. Определены условия роста гидрата с показателями насыщения, близкими к идеальным. На основе экспериментальных данных сделана оценка размеров зародыша кристаллогидрата (минимальный размер составляет 10–15 мкм). Установлено, что для появления такого зародыша из парогазовой среды необходимое количество пара при температуре 5°C находится в сфере диаметром 1 см. Определены условия роста гидрата с насыщаемостью, близкой к теоретической из парогазовой среды. Показано, что скорость гидратообразования в парогазовой среде на несколько порядков превышает скорость образования гидрата из жидкой воды; повышение начальной температуры парогазовой среды увеличивает как скорость гидратообразования, так и долю такого гидрата.

Ключевые слова: гидрат ксенона, гидратообразование, клатрат ксенона

DOI: 10.31857/S0044453723060225, **EDN:** KCSEFA

Физико-химические свойства газовых гидратов подробно описаны в работах [1–3]. Значительное число работ посвящено вопросам образования и диссоциации газогидратов [4–6] на границе жидкой воды и газа. В реальной жизни мы гораздо чаще сталкиваемся с образованием гидратов в парогазовой среде, например, при добыче и транспортировке природного газа по трубопроводам. Механизм образования газогидрата при взаимодействии гидратообразующего газа с парами воды изучен недостаточно. Возможность хранения и транспортировки больших объемов природного газа в гидратном состоянии открыло новое применение газовых гидратов [7, 8]. Для этой цели необходимо использовать метод получения гидратов со стабильно высоким уровнем насыщения.

Химическая формула газового гидрата – $M \cdot nH_2O$, молекула газа M удерживается внутри совокупности n молекул воды. Значение n меняется в зависимости от состава газа и условий образования гидратов. Так, для газов с “простыми” молекулами (CH_4, Ar, Xe и др.) $n = 5.75$. С учетом того, что 1 моль воды занимает 18 мл, а 1 моль газа Xe 22.28 л при нормальных условиях, идеальный гидрат состоит из 1 единицы объема воды и 215 единиц объема газа. В реальной ситуации не все полости кристаллической структуры льда заполняются газом, т.е. насыщаемость ниже идеального значения, а значение n выше. Как принято считать, в гидрате содержится на 1 единицу объема воды 160–180 единиц объема газа [1–3]. Работ, описывающих связь величины насыщения и способа получения гидратов, а также возможные условия образования идеальных гидратов, явно недостаточно.

Обращая внимание на практическое использование гидрата ксенона, важно отметить, что сам по себе ксенон широко используется в лечении различных заболеваний и применяется как наркозное средство [9, 10]. В работах [11, 12] было предложено использовать гидрат ксенона в медицинских целях, что накладывает дополнительные требования к способу образования газогидрата, полностью исключающему попадание в его состав каких-либо сторонних веществ.

Цель данной работы – исследование влияния различных параметров на рост гидратов и величину насыщаемости, определение условий роста гидрата с показателями насыщения, близкими к идеальным.

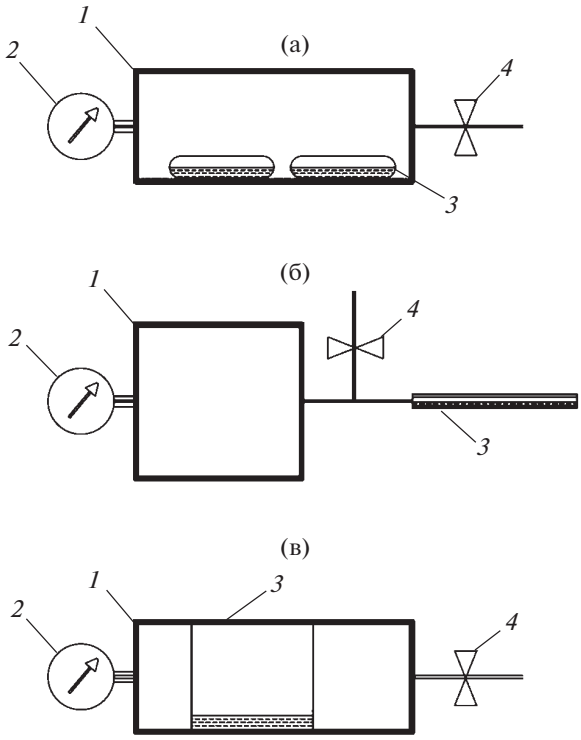


Рис. 1. Схема двухкамерной установки: *1* – общая камера с газом Xe; *2* – манометр; *3* – парогазовая камера, частично заполненная водой; *4* – вентиль для откачки воздуха и подачи газа Xe; а – ампула, б – кварцевая трубка, в – область, выделенная перегородками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования процесса гидратообразования из парогазовой фазы использовались специальные двухкамерные установки. С учетом требований работ [11, 12] все детали установки выполнялись из материалов, допустимых для использования в пищевой и медицинской промышленности: кварцевое стекло, полипропилен и латунь. Газообразный Xe был во всех камерах, а вода помещалась только в одну камеру. Барьер между этими камерами имел отверстие диаметром 1 мм и обеспечивал свободный газообмен, но был непреодолимым препятствием для воды в жидком и твердом состояниях. Мы предположили, что эти отверстия будут существенным препятствием для водяного пара, что было потом подтверждено экспериментально. Общий объем рабочей камеры варьировался от 160 до 350 мл, а объем парогазовой камеры с водой, паром и газом Xe от 2 до 230 мл. В работе использовались три варианта установки.

1) Ампулы с дистиллированной водой для инъекций объемом 2 мл помещались в прозрачную камеру объемом 160 или 230 мл (рис. 1а). В ампуле делали прокол, через который предварительно откачивали 1 мл воды. Таких ампул в камере могло быть от 1 до 10 шт. в различных экспериментах. Объем каждой отдельной парогазовой камеры составлял 2 мл.

2) Кварцевая трубка внутренним диаметром от 6 до 15 мм и длиной от 10 до 30 см, соединенная капилляром с газовым резервуаром объемом 300 мл (рис. 1б). В различных экспериментах объем используемой воды был от 1 до 5 мл, а объем парогазовой камеры составлял от 3 до 50 мл.

3) Прозрачная камера объемом 160 или 230 мл с внутренними перегородками, позволяющими выделить объем парогазовой камеры от 50 до 100 мл (рис. 1в). Также проводились эксперименты по гидратообразованию без использования перегородки, то есть, весь объем колбы был доступен для паров воды. В этих экспериментах использовалось 5–20 мл воды.

Все установки были оборудованы манометром, что позволяло по изменению давления оценивать насыщаемость S в процессе образования гидрата:

$$S = dP(V_o - V_v)/V_v,$$

где S – насыщаемость, определяемая как количество объемов газа Xe, взятых при нормальных условиях, в одной единице объема воды; dP – изменение давления газа в сосуде, атм; V_o – общий объем установки; V_v – начальный объем воды. Этот способ дает только интегральную оценку насыщаемости. А как показали результаты эксперимента, насыщаемость гидрата может отличаться в разных местах камеры, даже в одном эксперименте. На точность этой оценки влияют также и потери газа от возможной негерметичности камеры. Мы оценили точность этого способа в 10%.

По завершении эксперимента производилось контрольное определение насыщения методом взвешивания. Для контрольного образца определялись M_k (масса охлажденного гидрата) и M_v (масса растаявшей воды). Разность масс определялась как масса улетучившегося газа Xe:

$$S = ((M_k - M_v)/p_{Xe})/(M_v)/p_v),$$

где p_{Xe} и p_v – плотность газа Xe и воды при нормальных условиях соответственно. Этот способ определения величины насыщения позволяет производить независимые замеры в разных местах образования гидрата, его точность составляет 2–3%.

При проведении экспериментов, после загрузки необходимого количества воды и герметизации камеры, производилась ее дегазация путем откачки воздуха вакуумным насосом до “закипания” воды. Далее установка наполнялась газом Xe



Рис. 2. Примеры образования гидрата ксенона без контакта с жидкой водой; а – видны кристаллы гидрата, выросшие на верхней поверхности камеры; б – видны нитевидные вискерные кристаллы, выросшие в объеме камеры.

особой чистоты до давления в 8–10 атм. Снаряженная установка помещалась в термостат при температуре 4–8°C. По завершении эксперимента установка охлаждалась до –10°C, выпускался остаток газа Xe в специальную емкость, и камера вскрывалась. Контрольный образец гидрата использовался для определения итогового насыщения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первые эксперименты были произведены в прозрачных камерах объемами 160 и 230 мл. В камеру помещали 5–10 мл воды, наполняли газом Xe под давлением от 6 до 15 атм. При образовании гидрата явно наблюдались две области его образования: на дне камеры (из воды в жидкой форме) и в верхней части и в самом объеме камеры (из парогазовой среды без контакта с жидкой водой) (рис. 2). Процесс роста гидрата останавливается при снижении давления до 2.5–3 атм, что близко к точке равновесия при температуре 5°C.

Рост гидрата из жидкой воды на дне камеры полностью соответствует описанному ранее: образование гидратной пленки на границе жидкой фазы воды и утолщение ее [1]. Падение давления в колбе продолжается длительное время, и может быть представлено в линейном виде на графике зависимости P от $\lg t$. Такая зависимость объясняется механизмом диффузии атомов Xe через слой гидрата в более глубокие слои. Эксперимент по росту гидратов останавливался, когда в течение 1–2 суток не было замечено изменения давления в камере, что обычно происходило через 2–3 недели от его начала.

Дальнейшая часть работы посвящена именно изучению процесса образования гидрата из парогазовой среды без контакта с жидкой водой. Для исследования этого процесса использовались двухкамерные варианты установки с различным объемом воды. Ниже под термином образование гидрата подразумевается исключительно его образование из парогазовой среды без контакта с жидкой водой, если не оговорено иное. Как показали эксперименты, образование гидрата вне парогазовой камеры было крайне незначительным. Небольшое количество гидрата наблюдалось только вблизи отверстий.

В камерах с объемом парогазовой среды 1 мл (ампулы объемом 2 мл, содержащие 1 мл воды) за разумное время в 2 недели не было замечено образования гидрата, независимо от общего объема рабочей камеры. В этих ампулах крайне медленно образовывался и обычный гидрат. Спустя две недели выдержки насыщение Xe обычного гидрата было всего лишь 70.

Также нами не было замечено образования гидрата вне прямого контакта с жидкой водой в трубках с внутренним диаметром 0.6–0.8 см, независимо от объема парогазовой камеры.

При увеличении объема парогазовой камеры начинается образование гидрата. Можно утверждать, что скорость его роста и его итоговая доля увеличиваются с ростом объема парогазовой камеры, однако однозначной взаимосвязи нам установить не удалось. Так, в трубках с внутренним диаметром 0.8 см даже при длине в 30 см (объем парогазовой камеры 15 мл) образования гидрата не наблюдалось, но в трубке с внутренним диаметром 1.4 см и длиной 10 см (объем па-

рогазовой камеры те же 15 мл) происходит образование гидрата. Более того, в трубке с внутренним диаметром 1.1 см и длиной 10 см (объем парогазовой камеры 9.5 мл) образование гидрата уже наблюдается, хоть доля его незначительна. Процесс роста гидрата явно зависит от множества других факторов. Например, было замечено влияние начальной температуры парогазовой среды на скорость роста гидрата, причем процесс его роста идет в термостате при постоянной температуре корпуса камеры.

С увеличением объема парогазовой камеры до 230 мл доля такого гидрата увеличивается до 70–80% при начальном количестве воды в 5 мл и 40–50% при объеме воды 20 мл. Камеры более 230 мл не использовались.

При контрольных измерениях насыщения было замечено, что этот показатель выше для гидрата из парогазовой среды. Условия роста гидрата из парогазовой среды ближе к “идеальным” и позволяют получать газогидрат высокой насыщаемости (180–200). Насыщение гидрата из жидкой воды ниже. Но с увеличением времени выдержки показатель увеличивается и стремится к максимальному значению. В наших экспериментах максимальное значение для такого гидрата было на уровне 180.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В замкнутом объеме и при наличии жидкой воды ее часть всегда будет находиться в виде пара, причем его максимальное количество зависит только от температуры среды и не зависит от давления газа. Предварительная откачка воздуха и “закипание” воды свидетельствуют о наличии в камере насыщенного пара. При температуре 5°C и давлениях среды более 3 атм образование микрокристалла гидрата энергетически выгодно, так как при этом в твердую фазу переходит не только пар, но и газ Xe. Это приводит к снижению давления газа в камере, т.е. к уменьшению потенциальной энергии газовой среды, определяемой как $E = PV$.

Процесс роста гидрата из парогазовой среды продолжается несколько суток. Его рост прекращается, когда становится невозможным испарение воды, а именно, после образования на поверхности воды гидратной пленки достаточной толщины. В наших условиях это занимало 3–5 дней.

Однако, кристаллическая структура такого гидрата искажена присутствием атома ксенона в центре ячейки. Слишком маленький микрокристалл будет неустойчивым, его будут разрушать внутренние напряжения. Из данных настоящей работы следует, что образование гидрата, начинается при линейных размерах парогазовой камеры не менее 1 см, в каждом из трех измерений. Можно предположить, что в образовании зародыша гидрата принимает участие большая часть молекул воды в сфере радиусом 1 см. Зная плотность насыщенного пара при температуре 5°C (6.8 г/м^3), получим оценку размера зародыша гидрата в 4×10^{-6} см^3. Линейный размер такого зародыша составляет 15 мкм. А если считать, что не все молекулы воды участвуют в образовании кристаллогидрата, то оценку размера зародыша можно понизить до 10 мкм, что согласуется с данными [7].

В нашем эксперименте рост гидрата из парогазовой среды особо активно шел в начале процесса. При помещении парогазовой камеры с начальной температурой 18–20°C в термостат остывание газа начинается у поверхности колбы. Пар конденсируется в виде росы на внутренней стороне поверхности камеры, а в условиях повышенного давления газа эти капли превращаются в гидрат. Повышение начальной температуры парогазовой камеры до 25°C существенно увеличивает скорость роста гидрата. Это объясняется увеличением абсолютного содержания пара в среде. Повышенная концентрация пара требует сферы меньшего размера, что позволяет образовываться большему количеству зародышей гидрата в единице объема.

Аномально низкое значение насыщения газом гидрата в экспериментах с использованием ампул малого объема может объясняться тем, что в этих условиях было наименьшее отношение поверхности контакта с газом к объему воды. Диффузионные процессы шли медленно. Не вся вода превратилась в гидрат, а оставалась в жидкой форме. По условиям нашего эксперимента образцы охлаждались, а свободная вода превращалась в лед. Измерение насыщения у образца, состоящего из смеси гидрата и льда, и дает такие низкие значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомин В.И.* Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. *Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю.* Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1999. 129 с.
3. *Истомин В.А.* Физико-химические исследования газовых гидратов: проблемы и перспективы. М.: ИРЦ ГАЗПРОМ, 2000. 71 с.
4. *Manakov A.Y., Rodionova T.V., Penkov N.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. – 2017. V. 86. № 9. P. 845. – EDN YWBOAP. https://doi.org/10.1070/RCR4720

5. *Божко Ю.Ю., Субботин О.С., Гец К.В. и др.* // Журн. структур химии. 2017. Т. 58. № 5. С. 891. – EDN ZDIQHP. https://doi.org/10.15372/JSC20170501
6. *Kobelev A., Yashin V., Penkov N. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 4. P. 215. – EDN JWMCVG. https://doi.org/10.3390/cryst9040215
7. *Гудмундссон Й.С.* / Способ транспортирования или хранения гидратов газов // Патент № 2200727 C2 РФ – EDN CVLPFZ.
8. *Стопорев А.С., Семенов А.П.* / Способ получения клатратных гидратов для хранения и транспортировки газов // Патент № 2704971 C1 РФ – EDN JQDXTV.
9. *Law L.S.C., Lo E.A.G., Chan C.C.C. et al.* // Canad. J. Anaesthesia. 2018. V. 65. № 9. P. 1041. – EDN YBVQDR. https://doi.org/10.1007/s12630-018-1163-6
10. *Ярыгин Н.В., Шомина Е.А.* // Практическая медицина. 2022. Т. 20. № 4. С. 171. – EDN EVVOBE.
11. *Жовнерчук Е.В., Ниненко С.И.* / Способ введения ксенона в организм человека при проведении ксенонотерапии // Патент № 2706424 C1 РФ – EDN JIZOAA.
12. *Жовнерчук Е.В., Ниненко С.И.* / Способ получения фармацевтической субстанции гидрат ксенона ($Xe + 6H_2O$) // Заявка на патент РФ № 2022105182 от 28.02.2022.