

УДК 536-36

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ОЗОНА

О.С. Субботин¹, Т.П. Адамова¹, Р.В. Белослудов², Х. Мизусеки², Ё. Кавазоз²,
В.Р. Белослудов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: subbot@niic.nsc.ru

²Институт исследования материалов, Сендай, Япония

Статья поступила 17 февраля 2012 г.

Рассмотрены структурные, динамические и термодинамические свойства гидратов озона, кислорода и смешанного гидрата озона и кислорода. Найдены области термодинамической стабильности таких гидратов. При атмосферном давлении озон может образовывать гидраты при температурах ниже 230 К. Показана сильная зависимость давления образования двойного гидрата от концентрации озона в газовой фазе. При гидратообразовании озон концентрируется в гидратной фазе. При концентрации 5 мол.% озона в газовой фазе его содержание в гидрате достигает 40 %.

Ключевые слова: решеточная динамика, термодинамические свойства, фазовые переходы, клатратные гидраты, озон, кислород.

ВВЕДЕНИЕ

Озон (O₃) — чрезвычайно реакционноспособная аллотропная модификация кислорода. При обычных условиях он очень быстро разлагается с выделением кислорода (O₂). Озон играет отрицательную роль в тропосфере, являясь сильным окислителем и парниковым газом. В то же время, как предполагается, он поглощает большую часть жесткого ультрафиолетового излучения Солнца в стратосфере. В настоящее время озон применяется для очистки воды, дезинфекции и дезинсекции, в качестве окислителя для проведения ряда химических реакций, отбеливателя и т.д., что стимулирует его производство и использование. До сих пор эффективных методов хранения озона нет, хотя в последние годы [1—3] предложен ряд методов для его хранения в виде клатратных гидратов.

Клатратные гидраты — соединения включения, состоящие из молекул воды ("хозяина"), которые образуют пространственную кристаллическую решетку, и молекул — "гостей", включенных в полости этой решетки [4]. Молекулы воды связаны между собой водородными связями, а молекулы-гости связаны с молекулами воды и между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Известны гидраты большого количества (практически всех) газов, некоторых жидких углеводородов и ряда других соединений. Гидраты могут образовываться как индивидуальными газами, так и газовыми смесями. В некоторых случаях гость не может самостоятельно образовывать гидрат, однако легко образует гидрат в присутствии второго гостя, так называемого газа-помощника. Например, четыреххлористый углерод, циклогексан, сероуглерод образуют гидраты только в присутствии более легких компонент (азота, кислорода, водорода).

Клатратные гидраты в настоящее время рассматриваются с точки зрения практического использования одновременно в различных направлениях — для хранения и транспортировки природного газа, для захоронения углекислого газа, для разделения газовых смесей. Одной из эффективных сфер применения газогидратных технологий может стать хранение озона.

Первая работа по гидратообразованию с участием озона была опубликована в 1964 г. В работе [5] авторы исследовали способ синтеза двойных озонсодержащих гидратов (озон+CCl₄), при котором молекула озона не разрушалась. Их идея заключалась в том, чтобы изолировать молекулы озона в полостях, тем самым предотвращая их разложение. При этом плавление смешанных гидратов начиналось при $T = +2$ °С и давлении 0,13 атм. В дальнейшем исследованию образования и устойчивости комплексов вода—озон и проблеме сохранения озона в подобных системах уделялось большое внимание с использованием как теоретических (например, [6, 7]), так и экспериментальных [8, 9] методов.

В последнее время группа японских авторов [1, 3] нашла условия образования гидратов в системах вода+O₂+O₃+Xe, вода+O₂+O₃+CCl₄, вода+O₂+O₃+1,1-дихлор-1-фторэтан и вода+O₂+O₃+CO₂. В этих работах был продемонстрирован эффект "консервации" озона на длительный срок (до 20 суток) и найдены фазовые диаграммы [2] таких гидратов, что стимулировало исследование гидратообразования с участием озона как одного из компонентов.

В данной работе ставится задача исследования структурных, динамических и термодинамических свойств гидратов озона и кислорода КС-II (кубическая структура) и нахождения термодинамических условий их образования. Для двойных гидратов озон—кислород ставится задача нахождения зависимости давления образования от состава газовой смеси и распределения озона между гидратом и газовой фазой.

МЕТОД РАСЧЕТА

Ранее разработанный нами метод расчета на молекулярном уровне, основанный на развитии теории соединений включения Ван-дер-Ваальса—Платтеу, успешно применялся для описания структуры, состава и термодинамических свойств гидратов чистых газов и двойных гидратов. Метод использовался для нахождения давлений образования и состава гидратов метана, ксенона [10, 11], аргона и криптона [12], двойных гидратов смесей водород+пропан [13], этан+метан, пропан+метан [14], а также для нахождения структурных переходов КС-I—КС-II двойных гидратов этан+метан в зависимости от состава газовой фазы [15]. Разработанный метод использует только одно предположение теории Ван-дер-Ваальса—Платтеу: при заданных степенях заполнения полостей энергия гидрата не зависит от способа размещения молекул-гостей в полостях. Для гидрата с несколькими различными типами полостей, в которых могут находиться несколько видов молекул-гостей, выражение для свободной энергии может быть записано в виде:

$$F = F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m) + kT \sum_{t=1}^m N_t \left[\left(1 - \sum_{l=1}^n y_l^t \right) \ln \left(1 - \sum_{l=1}^n y_l^t \right) + \sum_{l=1}^n y_l^t \ln y_l^t \right]. \quad (1)$$

Здесь $y_l^t = N_l^t / N_t$ — степень заполнения полостей t -го типа ($t = 1 \dots m$) молекулами-гостями l -го типа ($l = 1, \dots, n$); N_t — число полостей t -го типа; N_l^t — число гостей l -го типа, содержащихся в полостях t -го типа.

Свободная энергия $F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m)$ может быть рассчитана в рамках решеточной динамики [9, 10] как

$$F_1(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m) = U + F_{\text{vib}}, \quad (2)$$

где U — потенциальная энергия кристалла; F_{vib} — вклад колебаний в свободную энергию

$$F_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{j\mathbf{q}} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) + k_B T \sum_{j\mathbf{q}} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_j(\mathbf{q})/k_B T}), \quad (3)$$

$\omega_j(\mathbf{q})$ — j -я частота колебаний, зависящая от волнового вектора \mathbf{q} .

Уравнение состояния можно найти дифференцированием свободной энергии по объему:

$$P(V, T) = - \left(\frac{\partial F(V, T, y_1^1, \dots, y_n^m)}{\partial V} \right)_0. \quad (4)$$

Фазовые равновесия в тройных точках "лед—газовая фаза—гидрат" определяются из условия равенства химических потенциалов молекул воды в гидрате и льду и равенства химических потенциалов молекул-гостей в гидрате и в газовой фазе. Химические потенциалы молекул-гостей (μ_l^t) и молекул воды (μ_Q) находятся численным дифференцированием свободной энергии по количеству частиц:

$$\mu_Q(P, T, y_1^1, \dots, y_n^m) = \frac{1}{N_Q} \left\{ \left[F(V(P), T, y_1^1, \dots, y_n^m) + PV(P) \right] - \sum_{l=1}^n \sum_{t=1}^m N_l^t \mu_l^t \right\}. \quad (5)$$

Для описания взаимодействия молекул-гостей с решеткой хозяина и между собой использовался потенциал Леннарда-Джонса

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

где i, j относятся к разным частицам в атом-атомном приближении.

При расчетах межмолекулярного взаимодействия использовались стандартные комбинационные правила:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$

Химический потенциал молекул газовой фазы рассчитывался для смеси неидеальных газов по аналитическим выражениям:

$$\mu_i^{\text{gas}}(V, T) = \frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i^{\text{id}}(V, T) - \frac{\partial}{\partial N_i} \left(NkT \ln \left(1 - \frac{N\tilde{b}}{V} \right) - N^2 \frac{\tilde{a}}{V} \right), \quad (7)$$

где

$$\mu_i^{\text{id}}(V, T) = kT \ln \left[\frac{N_i}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i T} \right)^{3/2} \right], \quad (8)$$

$\tilde{a} = \sum_{i,j} \sigma_{ij} x_i x_j$; $\tilde{b} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} x_i x_j$; $x_i = N_i / N$ — мольная доля i -го компонента газовой смеси; m_i — молярная масса i -го компонента.

Полное описание метода было представлено в работе [11].

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

В расчетах использовались ячейки гидратов кубической структуры КС-II, состоящие из 136 молекул воды, которые образуют 8 больших и 16 малых полостей. В полости могли помещаться молекулы кислорода или озона. Учитывая, что моделирование проводилось для сравнительно низких давлений, возможность двукратного заполнения больших полостей молекулами-гостями не рассматривалась.

Для описания льда Ih была выбрана суперъячейка, состоящая из 128 молекул воды, т.е. наиболее близко соответствующая по размеру элементарной ячейке гидратов. Расчеты кулоновского взаимодействия проводились методом Эвальда, атомы водорода были расставлены по правилу льда таким образом, чтобы полный дипольный момент рассматриваемых ячеек был равен нулю.

При описании взаимодействия между молекулами воды в гидратах и льдах использовался модифицированный потенциал SPC/E, ранее позволивший получать хорошее согласие с экспериментальными данными при расчете свойств других гидратов [12].

Параметры потенциала Леннарда-Джонса SPC/E (модифицированные): $\sigma = 3,1556 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,65063 \text{ кДж/моль}$, заряды на атомах водорода $q_H = +0,4238|e|$ и кислорода $q_O = -0,8476|e|$; параметры потенциала Леннарда-Джонса кислорода $\sigma = 3,58 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,977 \text{ кДж/моль}$, озона $\sigma = 3,875 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1,733 \text{ кДж/моль}$.

Все результаты были получены с помощью комплекса программ, разработанного в лаборатории статистической термодинамики конденсированных фаз ИНХ СО РАН. Комплекс позволяет проводить расчеты равновесной структуры, динамических и термодинамических свойств молекулярных кристаллов, химических потенциалов неидеальных газов в смеси и воды, в широком диапазоне давлений и температур от криогенных до комнатных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сопоставления со свойствами смешанных гидратов были проведены расчеты условий образования гипотетического гидрата чистого озона и гидрата чистого кислорода. Была проведена оптимизация координат молекул озона и подрешетки хозяина методом сопряженных градиентов для ряда объемов элементарной ячейки гидрата. Для каждого объема была получена конфигурация, соответствующая минимуму энергии. Были найдены объемы, соответствующие атмосферному давлению для каждой из рассматривавшихся структур.

Были проведены расчеты колебательных спектров льда, незаполненной молекулами-гостями решетки хозяина КС-II, гидрата кислорода и гидрата озона КС-II и построены плотности фононных состояний (рис. 1). Расчеты свойств гидратов проводились для полностью заполненных молекулами-гостями структур.

В области либрационных колебаний ($\sim 500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$) в гидратах озона происходит сдвиг в область низких частот примерно на 30 см^{-1} по сравнению со льдом. Такого сдвига не обнаруживается для незаполненной решетки хозяина и для гидрата кислорода. Вероятно, сдвиг связан со значительным взаимодействием молекул воды с озоном и возникающим при этом затруднении при вращательных (либрационных) колебаниях молекул воды.

Частоты межмолекулярных колебаний молекул кислорода и озона находятся в области частот трансляционных колебаний молекул воды ($0\text{--}300\text{ см}^{-1}$). Расчеты плотности фононных состояний отдельно для гидратов озона КС-II с заполненными только малыми полостями и только большими полостями показали, что молекулы озона в малых полостях колеблются с частотами $30\text{--}60\text{ см}^{-1}$, в то время как частоты колебаний молекул озона в больших полостях несколько ниже, $10\text{--}35\text{ см}^{-1}$. Кроме того, происходит изменение плотности фононных состояний в области более высоких частот ($150\text{--}300\text{ см}^{-1}$) в результате взаимодействия молекул воды с молекулами гостя.

Расчеты фононного спектра показали динамическую устойчивость гидратов в рассматриваемой области температур, т.е. отсутствие комплексных частот в широком интервале давлений.

Области существования гидратов определяются их термодинамической стабильностью по отношению ко льду или при температурах выше температуры плавления льда — к воде. Используя уравнения (1)—(8), были найдены химические потенциалы молекул воды в гидрате и льду в зависимости от давления для разных температур. На рис. 2 представлена такая зависимость при $T = 270\text{ К}$.

Точка пересечения кривых химических потенциалов молекул воды в гидрате озона и молекул воды во льду соответствует равновесному давлению образования/разложения гидрата, в данном случае (рис. 2, а) при $T = 270\text{ К}$.

Из представленного рисунка видно, что при температурах, близких к температуре плавления льда, давления гидратообразования для озона сравнительно низкие. Для сравнения (см. рис. 2, б), давление образования гидрата кислорода при $T = 270\text{ К}$ составляет примерно

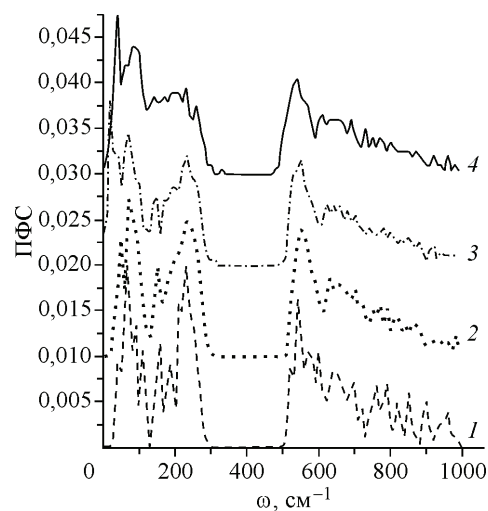


Рис. 1. Плотность фононных состояний (ПФС) льда (1), незаполненной молекулами-гостями решетки хозяина КС-II (2), гидрата кислорода (3) и гидрата озона КС-II (4)

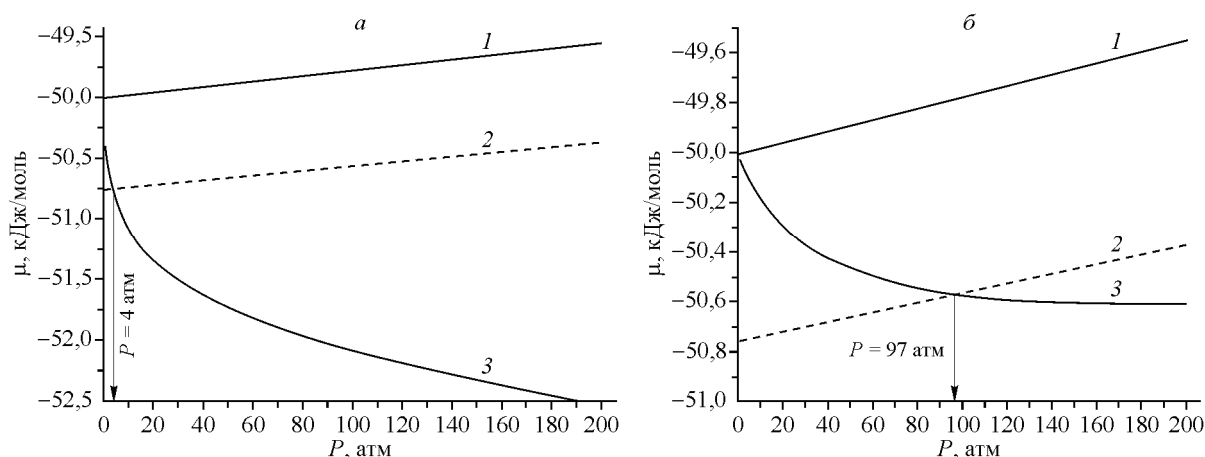


Рис. 2. Химические потенциалы молекул воды в зависимости от давления при $T = 270$ К:

а) в гидрате с незаполненными полостями (1), во льду (2), в гидрате озона КС-II (3); б) в гидрате с незаполненными полостями (1), во льду (2), в гидрате кислорода КС-II (3)

97 атм. Такая большая разница давлений гидратообразования в тройных системах "лед—газ—гидрат" объясняется почти вдвое большей энергией взаимодействия озона с молекулами воды.

По полученным точкам пересечения химических потенциалов молекул воды льда и гидратов при разных температурах были построены линии моновариантных равновесий "лед—газ—гидрат" (рис. 3, а, б).

По мере понижения температуры давление образования гидрата озона быстро уменьшается. При температуре 230 К (-43 °С) давление гидратообразования для гидрата озона КС-II снижается до атмосферного. Это означает, что возможно получение гидрата озона при относительно мягких условиях. Главным препятствием для получения такого гидрата является химическая нестабильность озона даже при низких температурах. При температурах, близких к температуре плавления льда, чистый озон получить невозможно, он всегда находится в смеси с кислородом. Давление образования гидрата для кислорода значительно выше, чем для озона. На рис. 3, б представлены результаты расчетов линии образования гидрата кислорода в сравнении с экспериментальными данными [16]. При низких температурах получено очень хорошее со-

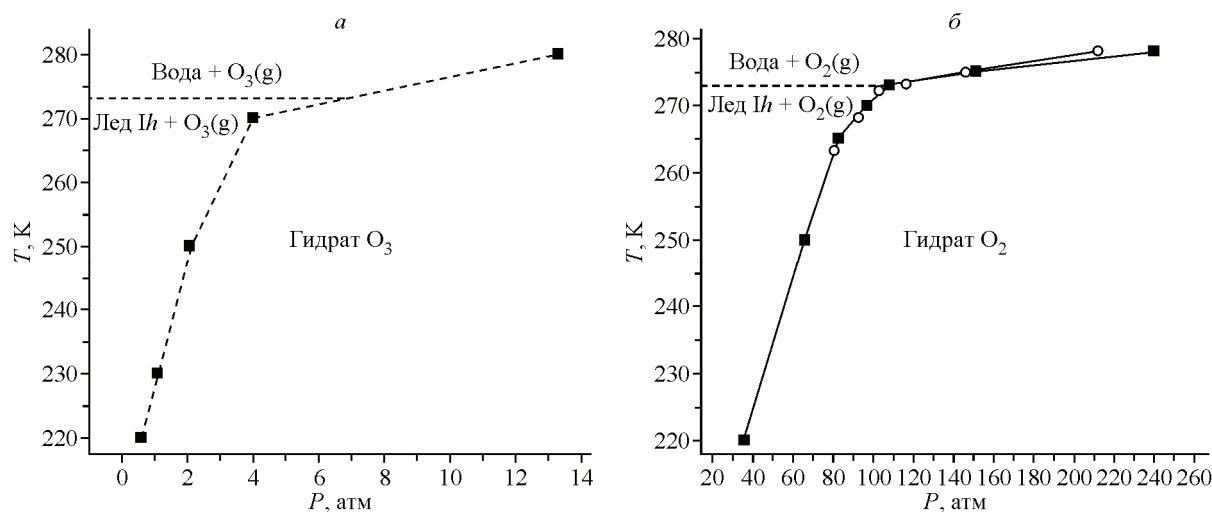


Рис. 3. Линии фазовых равновесий лед—газ—гидрат:

■ — расчет для гидрата озона КС-II (а), ■ — расчет для гидрата кислорода КС-II, ○ — экспериментальные данные для гидрата кислорода КС-II (б)

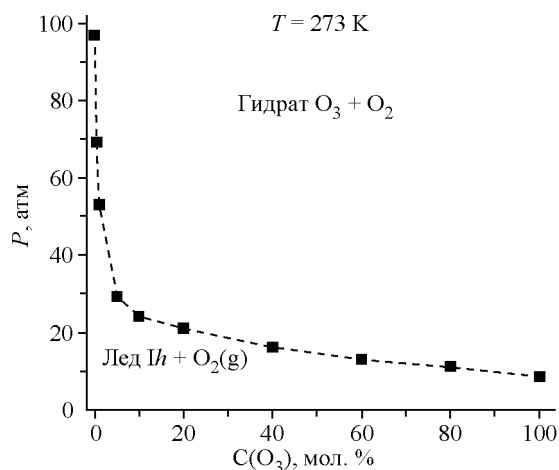


Рис. 4. Линия фазовых равновесий лед—газ—гидрат для гидрата озон—кислород в зависимости от концентрации озона

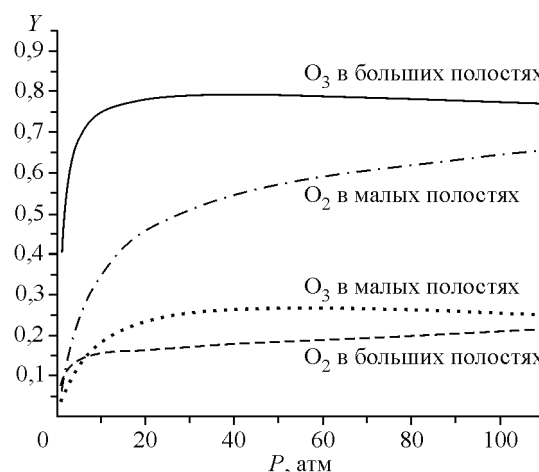


Рис. 5. Степени заполнения полостей гидрата молекулами-гостями при 5 % озона в газовой фазе при температуре $T = 273$ К

гласие с экспериментом, расхождение с экспериментальными данными появляется при температурах выше температуры плавления льда, что может быть связано с недостаточно точным описанием воды. Как и для озона, с понижением температуры давление гидратообразования быстро падает с 97 атм при $T = 270$ К до 65 атм при $T = 250$ К.

Для нахождения условий образования двойного гидрата озон+кислород были проведены расчеты линии фазовых равновесий лед—газ—гидрат при разных содержаниях озона в газовой фазе. На рис. 4 представлены результаты расчетов равновесного давления гидратообразования из смеси озон—кислород при температуре $T = 273$ К.

Рассматривались давления образования смешанного гидрата при концентрациях озона от 0,1 до 100 мол.%. При увеличении концентрации озона давление гидратообразования уменьшается. Если для чистого гидрата кислорода давление образования при 273 К составляет примерно 103 атм (см. рис. 3), то уже при 1 % озона давление снижается до 53 атм, а при 5 % озона гидратообразование происходит при давлении 29 атм (см. рис. 4).

Уже при небольших (около 5 %) концентрациях озона в газовой смеси образуется двухкомпонентный гидрат структуры КС-II, в котором 80 % больших и 25 % малых полостей заняты озоном (рис. 5).

Концентрация озона (5 %) была выбрана как типичная при генерации озона из воздуха промышленными озонаторами. При этом, несмотря на малую концентрацию озона в газовой смеси (5 %) в гидрате его доля по отношению к кислороду увеличивается, достигая 40—45 % от общего количества гостей в полостях. Увеличение доли озона в гидрате по отношению к его концентрации в газовой фазе является следствием более сильного взаимодействия озона с решеткой хозяина, чем взаимодействие кислорода (см. "Детали расчетов"). Таким образом, при образовании гидрата происходит существенное обогащение смеси газов озоном, что представляет дополнительный интерес с точки зрения практического применения смешанных гидратов для хранения озона при мягких условиях в концентрированном виде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидратах озона трансляционные колебания молекул O_3 находятся в области низких частот ($10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ в больших полостях и $30\text{--}60\text{ см}^{-1}$ в малых полостях). Гидраты озона могут образовываться при низких температурах (230 К) уже при атмосферном давлении. При образовании двойных гидратов кислород+озон большую роль играет концентрация озона в газовой смеси. Так, для образования гидрата из чистого кислорода при $T = 273$ К требуется давление 103 атм, а в присутствии 5 % озона в газовой фазе давление гидратообразования снижается до

29 атм. При концентрации озона в газовой смеси 5 % в гидрате его доля по отношению к кислороду увеличивается, достигая 40—45 % от общего количества гостей в полостях.

Авторы благодарны за поддержку со стороны HITACHI SR11000-K2/51 суперкомпьютерного центра Института исследования материалов Университета Тохоку и организации NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization).

Р.В. Белослудов, Х. Мизусеки и Ё. Кавазое благодарны также за финансовую поддержку Министерству образования, культуры, спорта, науки и технологии Японии (грант 23241027).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства России № 11.G34.31.0046 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских вузах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muromachi S., Ohmura R., Takeya S., Mori Y.H.* // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**. – P. 11430 – 11435.
2. *Muromachi S., Takeya S., Ohmura R., Mori Y.H.* // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – **305**. – P. 145 – 151.
3. *Nakajima T., Akatsu S., Ohmura R., Mori Y.H.* // Proc. 7th Intern. Conf. Gas Hydrates. – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17—21, 2011.
4. *Sloan E.D.* Clathrate hydrates of natural gases. – New York: Marsel Dekker, 1998.
5. *McTurk G., Waller J.G.* // Nature. – 1964. – **202**. – P. 1107 – 11107.
6. *Belosludov R.V., Yoshiyuki K., Belosludov V.R., Kuznetsov F.A.* // Proc. 4th Intern. Conf. Gas Hydrates. – Yokohama, Japan, May 19—23, 2002. – P. 683 – 686.
7. *Sennikov P.G., Ignatov S.K., Schrems O.* // Chem. Phys. Chem. – 2005. – **6**. – P. 392 – 412.
8. *Vysokikh T.A., Yagodovskaya T.V., Savilov S.V., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – **82**, N 4. – P. 686 – 689.
9. *Vaida V., Headrer J.E.* // J. Phys. Chem. – 2000. – **104**. – P. 5401 – 5412.
10. *Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Prokuda O.V., Belosludov R.V., Kawazoe Y.* // J. Phys.: Conference Series. – 2006. – **29**. – P. 1 – 7.
11. *Belosludov V.R., Subbotin O.S., Krupskii D.S., Belosludov R.V., Kawazoe Y., Kudoh J.* // Mater. Transactions. – 2007. – **48**. – P. 704 – 710.
12. *Subbotin O.S., Adamova T.P., Belosludov R.V., Mizuseki H., Kawazoe Y., Kudoh J., Rodger P.M., Belosludov V.R.* // J. Chem. Phys. – 2009. – **131**. – P. 114507.
13. *Belosludov R.V., Subbotin O.S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov V.R.* // J. Chem. Phys. – 2009. – **131**. – P. 244510.
14. *Жданов Р.К., Адамова Т.П., Субботин О.С., Померанский А.А., Белослудов В.Р.* // J. Eng. Thermophys. – 2010. – **19**, № 4. – P. 1 – 7.
15. *Adamova T.P., Subbotin O.S., Poteransky A.A., Донцов В.Е., Накоряков В.Е., Belosludov V.R.* // Com. Mat. Sci. – 2010. – **49**. – P. S317 – S321.
16. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992.