

УДК 538.95

Краткое сообщение

Особенности определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании

Н.А. Шостак

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

350072, Россия, Краснодарский край, Краснодар, ул. Московская, 2

nikeith@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1071

Аннотация: В настоящей статье описаны особенности определения энтальпийных характеристик процесса гидратообразования. Описаны аспекты формирования гидратных структур из молекул гидратообразователей и воды. Показано, что процессы образования и диссоциации гидратов имеют различный характер, который определяется взаимодействием гидратообразователя с водой, находящейся в том или ином фазовом состоянии: гидратообразователь – твердая фаза воды – лед, гидратообразователь – жидкая фаза воды, гидратообразователь в критическом (псевдокритическом) состоянии – жидкая фаза воды. Проанализирована зависимость температуры кристаллизации воды от давления и природы гидратообразователя. Описаны энергетические процессы, протекающие при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур, обусловленные выделением и поглощением тепловой энергии. Предложены зависимости для расчета теплота образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды. Показано, что процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть как экзотермическим, так и эндотермическим.

Ключевые слова: гидратообразователь, гидратообразование, гидратная структура, кластер, кристаллическая решетка, льдоподобные ассоциаты, теплота образования.

1. Введение

Клатратными гидратами (далее – гидратами) называют кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из молекул гидратообразователей и воды [1].

Молекулы гидратообразователей удерживаются в полостях кристаллической решетки из молекул воды, ассоциированных водородными связями, с помощью сравнительно слабых Ван-дер-Ваальсовых сил – одной из разновидностей межатомарного притяжения, отличающихся аддитивностью, и отвечающих как за связь атомов в молекулах в твердом и жидком состояниях, так и за физическую адсорбцию молекул на поверхности твердых тел, когда между ними отсутствуют химические связи [2].

Формирование водного каркаса гидратной решетки с межмолекулярными пустотами возможно благодаря способности молекулы воды быть одновременно и донором, и акцептором двух водородных связей.

Кристаллографическими исследованиями [2] выявлено, что полости молекулярного размера в клатратных структурах образуются из ассоциации 20, 24 и 28 молекул воды (см. рис. 1).

© Н.А. Шостак, 2024

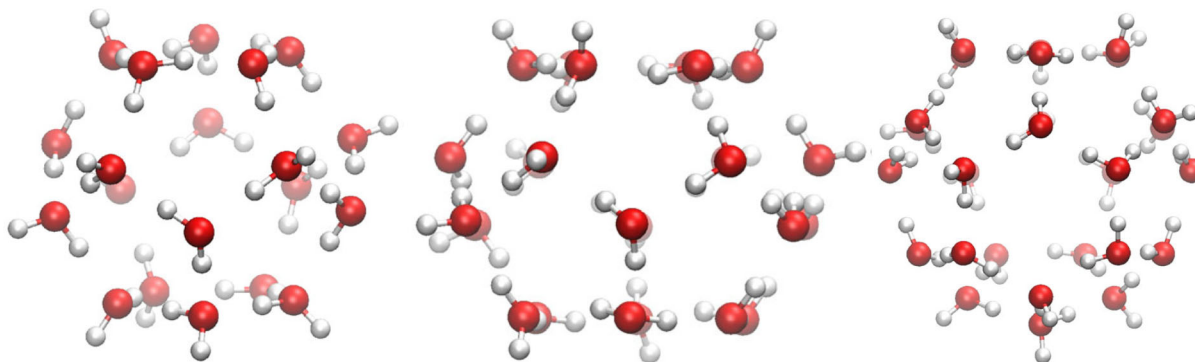


Рис. 1. Многогранники (полости) водных гидратных каркасов.

Сама по себе кристаллическая решетка гидрата (см. рис. 2) отличается от ледяной тем, что она термодинамически метастабильна, если не заполнена минимальным количеством молекул гидратообразователя [3].

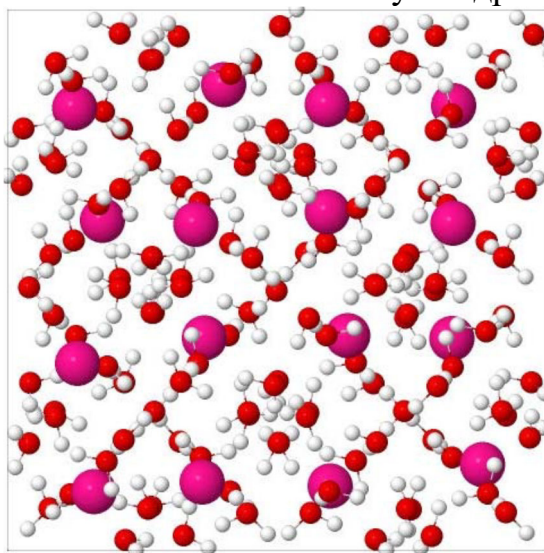


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки гидрата неона структуры КС-II с ребром элементарной ячейки $\sim 1,7 \text{ \AA}$ [4].

Процесс формирования гидратных структур с поглощением молекул гидратообразователей кристаллической решеткой подобен процессу адсорбции молекул на твердой поверхности, в качестве которой выступают льдоподобные ассоциаты молекул воды [5].

Теплота гидратообразования относится к энтальпийным характеристикам. Образование гидратов является экзотермическим процессом, а их диссоциация – эндотермическим [6]. Значения теплоты образования и диссоциации считаются численно равными. При этом определение составляющих этой тепловой энергии представляется актуальным для повышения точности определения ее общего значения.

2. Особенности определения термобарических параметров

Области условий, в которых происходят процессы образования или диссоциации гидратов, разделены границей (см. рис. 3), где величины

термобарические параметров соответствуют обоим процессам.

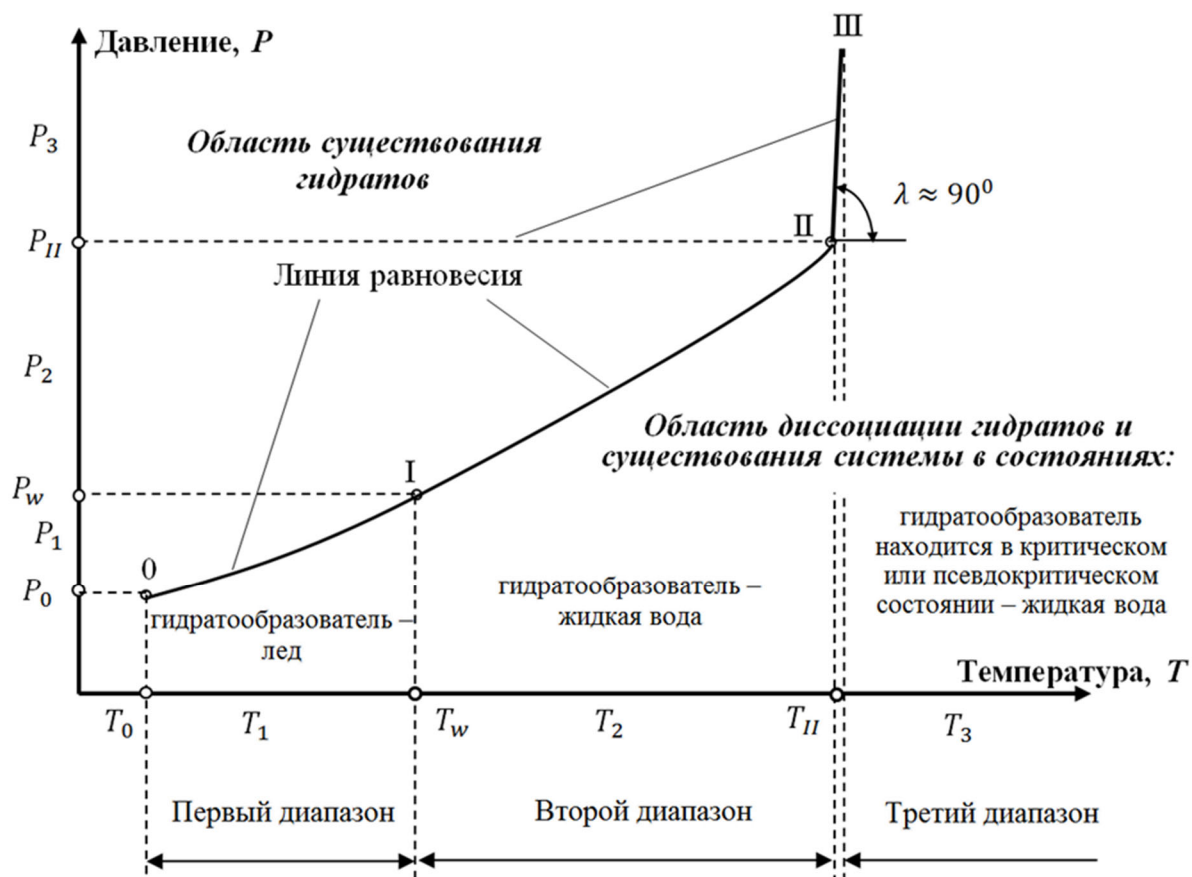


Рис. 3. Схема условий существования гидратов.

В области диссоциации, в зависимости от термобарических условий, гидратообразующая система может находиться в фазовых состояниях:

- гидратообразователь твердая фаза воды – лед;
- гидратообразователь жидкая фаза воды;
- гидратообразователь в критическом (псевдокритическом)

состоянии жидкая фаза воды.

Процессы образования гидратов имеют различный характер, который определяется взаимодействием гидратообразователя с водой, находящейся в том или ином фазовом состоянии. Естественно, это отражается на равновесных термобарических параметрах.

Первый и второй диапазоны разделяет квадрупольная точка (I) с координатой по оси абсцисс T_w – величине температуры кристаллизации чистой воды. Она зависит от давления и типа газа в окружающей ее атмосфере.

В [7] предложена зависимость температуры T_w кристаллизации воды от давления P_{hw} и типа гидратообразователя:

$$T_w = 273,16 - \frac{M_a}{M_g} \cdot (0,0731 \cdot P_{hw} + 0,0002 \cdot P_{hw}^2), \quad (1)$$

где P_{hw} – давление гидратообразования, M_a и M_g – молекулярные массы воздуха и гидратообразователя.

Гидратообразователь может быть однокомпонентным и тогда его молекулярная масса будет равна массе компонента $M_g = M_{gi}$ или многокомпонентным с молекулярной массой:

$$M_g = \sum_{i=1}^n Y_i \cdot M_{gi}, \quad (2)$$

где Y_i – мольная доля компонента в гидратообразователе, n – число компонентов.

Определение координаты T_w с точностью до 0,01 К по уравнению (1) может выполняться в диапазоне давлений $P_{hw} = 0,1-212,9$ МПа. Полученные зависимости представлены в виде графиков на рис. 4, из которого видно, что величина граничной температурной точки существенно снижается с повышением давления и уменьшением молекулярной массы смеси.

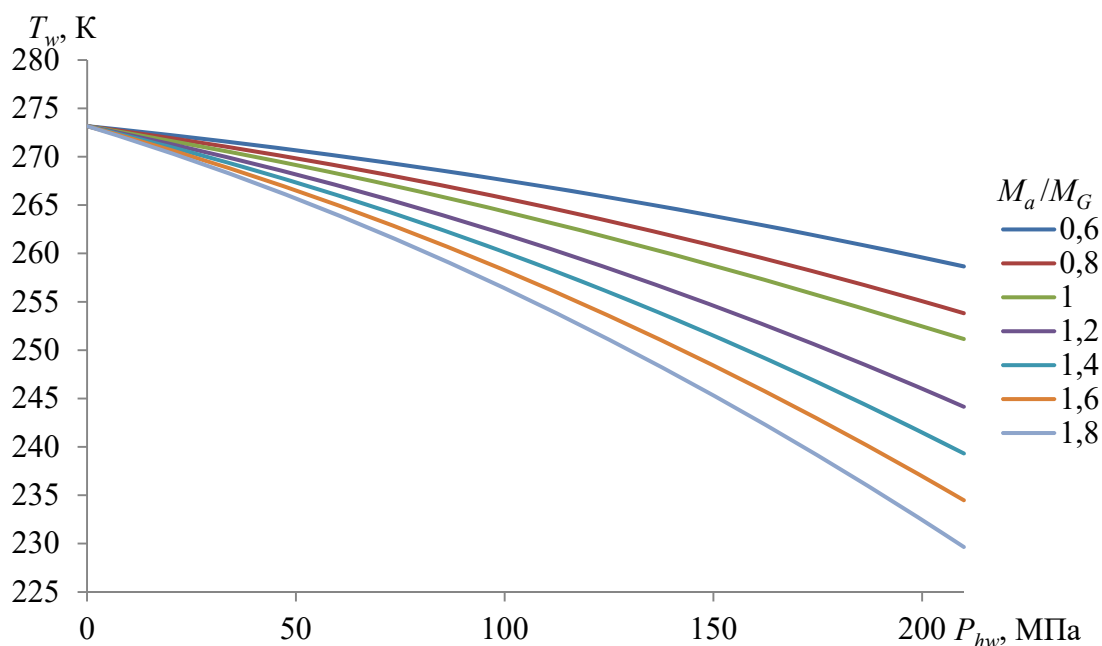


Рис. 4. Зависимость температуры T_w кристаллизации воды от давления P_{hw} и типа газа.

По оси ординат координата точки соответствует величине равновесного давления P_{hw} гидрата при температуре T_w .

3. Особенности определения энергетических параметров.

В системе гидратообразователь – жидкая фаза воды вокруг отдельных молекул гидратообразователя, находящихся в равновесном состоянии с ее жидкой фазой, вначале формируются гидратные полости из льдоподобных ассоциатов молекул воды.

При формировании каждой гидратной полости при температуре

гидратообразования в ней происходит повышение давления системы до величины насыщенных паров поглощаемых компонентов.

Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и докритическим давлениям поглощаемого компонента, его насыщенные пары в гидратной полости конденсируются с выделением тепловой энергии. Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и давлениям поглощаемого компонента, то при его поглощении полостью происходит выделение тепловой энергии, равной изменению его энтальпии или внутренней энергии. Процесс поглощения молекул находится в энергетическом (динамическом) равновесии с обратным процессом (десорбции).

Объединение полостей образует кристаллические решетки гидратов структур КС-I и КС-II. Кристаллические структуры КС-I и КС-II различаются размерами элементарных ячеек и полостей [1]. В процессе кристаллизации выделяется энергия.

При образовании гидрата в системе гидратообразователь – лед формирование гидратных полостей происходит без выделения тепловой энергии поглощения молекул путем трансформации кристаллической решетки льда в гидратную [5]. Трансформация льда в гидратную кристаллическую решетку структуры КС-I процесс экзотермический, а в структуру КС-II – эндотермический.

Полости гидратов условно подразделяют на малые и большие и могут заполняться молекулами гидратообразователей частично или полностью. Свободные от гидратообразователя полости (преимущественно малые) могут заполняться молекулами воды, что было обосновано автором в работе [5] и подтверждается наблюдениями [8-10].

Кроме того, водный компонент в системах всегда присутствует в виде паров и при необходимости либо путем последовательной конденсации и кристаллизации, либо путем десублимации участвует в построении решетки.

Энергетические процессы при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур КС-I и КС-II обусловлены выделением энергии, и могут быть описаны согласно принципу аддитивности (кДж/моль) в системах:

– гидратообразователь – твердая фаза воды (см. рис. 3, диапазон 1):

$$H_{1,II} = Q_{sorb_{I,II}} \pm L_{ice-hydr} \cdot n_{I,II}; \quad (3)$$

– гидратообразователь – жидкая фаза воды (см. рис. 3, диапазон 2):

$$H_{2,II} = Q_{sorb_{I,II}} + (H_{ice} \pm L_{ice-hydr}) \cdot n_{I,II}; \quad (4)$$

– жидкая фаза воды – гидратообразователь, находящийся в критических условиях (см. рис. 3, диапазон 3):

$$H_{3I,II} = Q_{sorbI,II}^* + (H_{ice} \pm L_{ice-hydr}) \cdot n_{I,II}. \quad (5)$$

В уравнениях (3) – (5):

- $L_{ice-hydr}$ – энергия перестроения льда в гидратную решетку (знак «+» означает экзотермический процесс, знак «–» – эндотермический);
- H_{ice} – энергия образования льда из жидкой воды;
- $n_{I,II}$ и $Q_{sorbI,II}$ – гидратное число и энергия поглощения молекул гидратообразователя кластерами элементарной ячейки гидратов структур КС-I и КС-II (определение которых подробно освещено в работе [11]).

4. Результаты и обсуждение

Теплота образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды может быть определена из справочных данных [12] или по разработанным автором зависимостям:

$$H_{ice} = H_{ice0} - \frac{M_a}{M_g} \cdot (0,16554 \cdot P_w + 0,00045 \cdot P_w^2), \quad (6)$$

$$H_{ice} = C_{ice} \cdot T_w - \kappa, \quad (7)$$

где H_{ice0} – теплота образования льда при температуре 273,15 К, C_{ice} – теплоемкость льда в кДж/(моль·К), κ – составляющая теплоты фазовых превращений (см. Таблицу 1), P_w – давление гидратообразующей системы.

Таблица 1. Данные о теплотах образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды.

T , К	H_{ice0} , кДж/моль	C_{ice} , кДж/моль·К	κ , кДж/моль
223,15	3,98246	0,03154	3,05675
233,15	4,38978	0,03275	3,24629
243,15	4,79711	0,03390	3,44683
253,15	5,20443	0,03500	3,65675
263,15	5,61933	0,03603	3,86212
273,15	6,01909	0,03693	4,06871

Зависимость (6) отражает условия атмосферы гидратообразователя, а уравнение (7) содержит выявленный параметр κ , учитывающий энергетические особенности фазовых превращений, численные значения которого при различных температурах представлены в Таблице 1.

Процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть экзотермическим или эндотермическим. По результатам численных исследований, автором установлено [5], что при температуре гидратообразования 273,15 К величина $L_{ice-hydr}$ составляет для:

- структуры КС-I метана – 1,10 кДж/моль, этана – 0,88 кДж/моль;
- структуры КС-II пропана – -0,59 кДж/моль, изобутана – -0,32 кДж/моль.

5. Заключение

В статье рассмотрены особенности формирования гидратных структур в части определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании. Проанализирована и представлена графически зависимость температуры кристаллизации воды от давления и природы гидратообразователя. Описаны энергетические процессы, протекающие при формировании кластеров и элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов структур, обусловленные выделением и поглощением тепловой энергии. Предложены математические зависимости для расчета термобарических и энергетических параметров процесса гидратообразования.

Библиографический список:

1. **Carroll, J.** Natural gas hydrates: a guide for engineers / J. Carroll. – 3rd ed. – Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2014. – 340 p.
2. **Stackelberg, M.v.** Feste gashydrate / M.v. Stackelberg // *Naturwissenschaften*. – 1949. – V. 36. – I. 11. – P. 327-333. DOI: 10.1007/BF00596788.
3. **Makogon, Y.F.** Hydrates of hydrocarbons / Y.F. Makogon. – Tulsa (Okla): Pennwell books, 1997. – 482 p.
4. **Божко, Ю.Ю.** Моделирование структуры, состава и структурных переходов гидратов гелия и неона, а также клатратных гидратов смеси неона и метана, гелия и метана: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04. Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2014. – 118 с.
5. **Шостак, Н.А.** Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.17. Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2015. – 118 с.
6. **Бык, С.Ш.** Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. – М.: Недра, 1980. – 296 с.
7. **Shostak, N.A.** Efficiency of chemicals to prevent the formation and elimination of gas hydrates / N.A. Shostak, E.P. Zaporozhets // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 65. – I. 2. – P. 234-240. DOI: 10.1134/S0036023620020175.
8. **Pauling, L.A.** The structure of chlorine hydrate / L.A. Pauling, R.E. Marsh // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1952. – V. 38. – I. 2. – P. 112-118. DOI: 10.1073/pnas.38.2.112.
9. **Афанасьев, Б.Л.** Исследование некоторых клатратных гидратов методом ЯМР / Б.Л. Афанасьев, В.И. Квливидзе, Г.Г. Маленков // *Доклады АН СССР*. – 1968. – Т. 183. – № 2. – С. 360-363.
10. **Lipkowski, J.S.** Structure of clathrates / J.S. Lipkowski // *Annual Reports Section «C» (Physical Chemistry)*. – 1995. – V. 92. – Ch. 2. – P. 307-338. DOI: 10.1039/PC9959200307.
11. **Zaporozhets, E.P.** Method for calculating the parameters of formation of hydrates from multicomponent gases / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 90. – I. 9. – P. 1843-1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338.
12. **Franks, F.** Water and aqueous solutions at subzero temperatures (Water: a comprehensive treatise, vol. 7) / F. Franks. V. 7: Water: a comprehensive treatise. – New York: Plenum Press, 1982. – 484 p.

References:

1. Carroll J. *Natural gas hydrates: a guide for engineers*, 3rd ed. Amsterdam, Gulf Professional Publishing, 2014, 340 p.
2. Stackelberg M.v. Feste gashydrate, *Naturwissenschaften*, 1949, vol. 36, issue 11, pp. 327-333. DOI: 10.1007/BF00596788.
3. Makogon Y.F. *Hydrates of hydrocarbons*. Tulsa (Okla), Pennwell books, 1997, 482 p.
4. Bozhko Yu.Yu. Modelirovanie struktury, sostava i strukturnykh perekhodov gidratov geliya i neona, a takzhe klatratnykh gidratov smesi neona i metana, geliya i metana [Modeling of the structure, composition and structural transitions of helium and neon hydrates, as well as clathrate hydrates of a mixture of neon and methane, helium and methane], Cand. phys.-math. sci. diss.: 02.00.04. Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS Publ., 2014, 118 p. (In Russian).

5. Shostak N.A. Modelirovanie obrazovaniya i dissotsiatsii gidratov pri razrabotke i ekspluatatsii neftyanykh i gazovykh mestorozhdenij [Modeling of hydrate formation and dissociation during development and operation of oil and gas fields]: Cand. tech. sci. diss.: 25.00.17. Krasnodar, Kuban State Technological University Publ., 2015, 118 p. (In Russian).
6. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow, Nedra Publ., 1980, 296 p. (In Russian).
7. Shostak N.A., Zaporozhets E.P. Efficiency of chemicals to prevent the formation and elimination of gas hydrates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65, issue 2, p. 234-240. DOI: 10.1134/S0036023620020175.
8. Pauling L.A., Marsh R.E. The structure of chlorine hydrate, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1952, vol. 38, issue 2, pp.112-118. DOI: 10.1073/pnas.38.2.112.
9. Afanas'ev B.L., Kvividze V.I., Malenkov G.G. Issledovanie nekotorykh klatratnykh gidratov metodom YaMR [NMR study of some clathrate hydrates] / Б.Л. Афанасьев, В.И. Квливидзе, Г.Г. Маленков // *Doklady AN SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1968, vol. 183, no. 2, pp. 360-363. (In Russian)
10. Lipkowski J.S. Structure of clathrates, *Annual Reports Section «C» (Physical Chemistry)*, 1995, vol. 92, chapter 10, pp. 307-338. DOI: 10.1039/PC9959200307.
11. Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Method for calculating the parameters of formation of hydrates from multicomponent gases, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, issue 9, pp. 1843-1848. DOI: 10.1134/S0036024416090338.
12. Franks F. Water and aqueous solutions at subzero temperatures. Vol. 7: Water: a comprehensive treatise Plenum Press, New York, 1982, 484 p.

Short Communications

Features of determining the parameters of crystal lattice of ice-like associates of water molecules during hydrate formation

N.A. Shostak

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1071

Abstract: This article describes the features of determining the enthalpy characteristics of the hydrate formation process. Aspects of forming hydrate structures from hydrate-forming agent molecules and water are described. It is shown that the processes of the hydrate formation and dissociation have different natures, which are determined by the interaction of the hydrate former with water in one phase state or another: hydrate former – solid phase of water – ice, hydrate former – liquid phase of water, hydrate former in a critical (pseudocritical) state – liquid phase of water. The dependence of the water crystallization temperature on the pressure and nature of the hydrate former is analyzed. The energy processes occurring during the formation of clusters and unit cells of the crystal lattices of hydrate structures due to the release and absorption of the thermal energy are described. Dependences are proposed for calculating the heat of formation of the crystal lattice from ice-like associates of water molecules. It is shown that the process of restructuring the ice lattice into a hydrate lattice can be both exothermic and endothermic.

Keywords: *cluster, crystal lattice, hydrate generator, hydrate formation, hydrate structure, ice-like associates, heat of formation.*

Шостак Никита Андреевич – к.т.н., доцент, заместитель директора Высшей инженерной школы «Нефтегазовый и энергетический инжиниринг» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»

Nikita A. Shostak – Ph. D., Associate Professor, Deputy Director of the Higher School of Engineering «Oil and Gas and Energy Engineering» Kuban State Technological University

Поступила в редакцию/received: 27.08.2024; после рецензирования/revised: 26.09.2024; принята/accepted 30.09.2024.