

Газовые гидраты — новый класс примесей в особочистых газах и парогазовых смесях

В.М.Воротынцева, В.М.Малышев

*Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, факс (831) 266–8666*

Рассмотрены условия образования и структурные особенности газовых гидратов. Выполнен анализ существующих физико-химических моделей образования газовых гидратов и приведен алгоритм расчета их параметров, влияющих на эффективность очистки газов. Приведены расчетные значения давления диссоциации и давления паров воды над поверхностью смешанных гидратов в смеси летучих неорганических гидридов, а также коэффициентов распределения компонентов смеси между фазами в процессе их образования. Показано, что появление в гидридах примесей в виде газовых гидратов может существенно повлиять на эффективность процесса их глубокой очистки.

Библиография — 43 ссылки.

Оглавление

I. Введение	87
II. Структура газовых гидратов	88
III. Физико-химические модели образования газовых гидратов	88
IV. Давление паров воды над поверхностью газовых гидратов в смеси летучих неорганических гидридов	91
V. Образование смешанных гидратов в неорганических гидридах и атмосферном воздухе	93
VI. Заключение	97

I. Введение

Химическая природа примесных компонентов определяет их поведение в процессах разделения и глубокой очистки веществ. При изучении свойств взвешенных частиц субмикронных размеров было установлено, что одно и то же химическое соединение при переходе из молекулярной в гетерогенную форму существенно изменяет свое поведение как примеси в указанных процессах. Поэтому взвешенные частицы субмикронных размеров рассматриваются как новый класс примесей в высокочистых веществах. Взаимодействие примесных компонентов (особенно воды) и основного вещества с образованием донорно-акцепторных комплексов или новых химических соединений существенно расширяет примесный состав очищаемого вещества. Вместе с тем появление «нового» примесного компонента возможно при образовании молекулярного комплекса, взаимодействие в котором осуществляется лишь ван-дер-ваальсовыми

силами. Такие комплексы, получившие название газовых гидратов, как и взвешенные частицы субмикронных размеров, могут быть также отнесены к новому классу примесей в высокочистых веществах. Представляет значительный интерес изучение их структуры, условий образования и поведения в процессе глубокой очистки газов. Целью настоящей работы является анализ существующих физико-химических моделей образования газовых гидратов и алгоритмов расчета их параметров, влияющих на эффективность глубокой очистки газов: давления насыщенного пара воды над поверхностью гидрата и давления диссоциации, а также коэффициентов распределения компонентов газовой смеси между газовой и твердой фазами.

Впервые газовые гидраты были обнаружены и получили свое название в 1810 г. (Х.Дэви синтезировал газовый гидрат хлора). Б.А.Никитин¹ высказал предположение, что газовые гидраты представляют собой твердые растворы. Опубликовано несколько обзоров и монографий, в которых подробно представлены и исторические сведения, и фактические физико-химические данные по газовым гидратам.^{2–7}

В настоящее время известно более 120 газовых гидратов. Многие из них находят практическое применение, например, газовые гидраты фреона-12 могут использоваться для опреснения морской воды и концентрирования тяжелой воды.⁸

Газовые гидраты, образующиеся в магистральных газопроводах, препятствуют транспортировке газа, вследствие чего создаются аварийные ситуации.⁵ Кроме того, газовые гидраты могут образовываться в очищаемых летучих веществах при высоких давлениях, а также изменять растворимость в них примеси воды.⁹

В.М.Воротынцева. Доктор химических наук, заведующий лабораторией разделения смесей ИХВВ РАН. Телефон: (831) 266–4764. Область научных интересов: химия высокочистых летучих веществ и материалов электронной техники, физикохимия и технология неорганических материалов, физическая химия растворов.
В.М.Малышев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: фазовые равновесия, физико-химические основы процессов разделения и глубокой очистки.

Дата поступления 26 ноября 1996 г.

Клатратные соединения образуются в результате включения молекул одного сорта, называемых «гостями», в полости кристаллического каркаса, построенного из молекул другого сорта, называемых «хозяевами». Термин «соединения включения» введен Шленком, термин «клатратные соединения» — Пауэлом.¹⁰ Первоначально под клатратами понимали только соединения с клеточным типом полостей. В настоящее время оба термина — синонимы и определяют рассматриваемые соединения независимо от типа полостей. Принципиальное отличие их от обычных химических соединений в том, что реагирующие компоненты («хозяин» и «гость») являются в общем случае координационно насыщенными соединениями и взаимодействие между ними осуществляется, как правило, за счет ван-дер-ваальсовых сил. Поэтому клатрация сопровождается небольшим выигрышем энергии и имеет определяющее значение только в тех случаях, когда нет каких-либо химических реакций. Сама по себе кристаллическая решетка «хозяина» термодинамически не устойчива, если не заполнена минимальным количеством молекул газа, и в «чистом» виде существовать не может. Этим она отличается от кристаллической решетки льда.

II. Структура газовых гидратов

Известные газовые гидраты имеют в основном одну из трех структур: I, II и H, которые характеризуются соответственно кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}n$, $Fd\bar{3}m$) и гексагональной (пр. гр. $P6/mmm$) типами симметрии. Структура H была открыта в 1987 г.² Известны вещества, имеющие и иную структуру, например, Bg_2 и Me_2O имеют тетрагональную (пр. гр. $P4_2/mnm$) и Me_3CNH_2 — кубическую (пр. гр. $I43d$) симметрию.

Существует пять фундаментальных типов полостей кристаллического каркаса, из которых строятся структуры I, II и H. Основные характеристики этих полостей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные свойства клатратных гидратов.²

Параметр	Структура I	Структура II	Структура H
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P6/mmm$
Размер элементарной ячейки, Å			
a	12.03	17.31	12.26
c	—	—	10.17
Количество молекул воды в элементарной ячейке	46	136	34
Количество полостей в элементарной ячейке с D_{cr} , Å			
7.8	2	16	3
8.7	6	0	0
9.4	0	8	0
7.8	0	0	2
10.7	0	0	1
Состав структуры все ячейки заполнены	$M \cdot \frac{23}{4} H_2O$	$M \cdot \frac{17}{3} H_2O$	см. ^а
большие ячейки заполнены	$M \cdot \frac{23}{3} H_2O$	$M \cdot 17 H_2O$	$M \cdot 34 H_2O$

^а Структура H стабилизируется только за счет заполнения ксеноном и сероводородом самых малых полостей.

Молекулы газа, внедряющиеся в структуры I, II и H, существенно различаются по размеру и форме. Существует взаимосвязь между максимальным ван-дер-ваальсовым диаметром молекул газа и структурой решетки. Если ван-дер-ваальсов диаметр молекул газа больше, чем свободный диаметр полости, то полость занять невозможно. Свободный диаметр полости примерно равен разности величин геометрического размера полости, указанного в табл. 1, и ван-дер-ваальсова диаметра кислорода (2.8 Å). Например, если значение ван-дер-ваальсова диаметра газа (d_g) находится в интервале от 4.2 до 5.5 Å, газовый гидрат образует структуру I, если $3.8 < d_g < 4.0$ Å или $5.6 < d_g < 7.0$ Å — структуру II, а если $d_g = 8.2 - 8.3$ Å — структуру H.²

Существуют гидраты, включающие более одного вещества в качестве «гостя». Если различные вещества занимают полости случайно, образуется так называемый смешанный гидрат. Когда крупные полости заполняются газом с большим размером молекул, а мелкие полости — газом с малым размером молекул, образуются двойные гидраты. Все гидраты со структурами II и H для относительно больших молекул газа (> 6.8 Å) являются двойными. В таких гидратах «вспомогательные газы» ксенон и сероводород занимают мелкие полости и стабилизируют кристалл.

III. Физико-химические модели образования газовых гидратов

1. Модель идеального раствора

Впервые модель идеальных растворов для описания нестехиометрической природы клатратных кристаллов была использована Ван-дер-Ваальсом.¹¹ Вначале она применялась к клатратам гидрохинона, имеющим только один вид полостей. Однако из-за специфики газовых гидратов (наличие полостей разного вида и размера в структурах I и II, кристаллическая решетка из молекул воды и т.д.) потребовалось значительно модифицировать уравнения, полученные для данной молекулы. Такое модифицирование было проведено Баррером и Стьюартом,¹² а затем Ван-дер-Ваальсом и Платтеу.¹³

Для ансамбля из молекул воды W и газа M, образующих клатратный кристалл, в предположении, что только одна молекула газа находится в полости, Ван-дер-Ваальс получил следующее выражение для функции распределения:

$$Z = \exp\left(-\frac{F_0}{kT}\right) \sum_{N_{M_1}} \prod_{i=1}^2 \left[N_{M_i} B_{M_i} A_M \frac{N_i!}{(N_i - N_{M_i})! N_{M_i}!} \right], \quad (1)$$

где F_0 — свободная энергия молекул воды в пустой клатратной решетке, N_{M_1} и N_{M_2} — числа молекул газа в соответствующих полостях, B_{M_i} — молекулярная функция распределения молекул M в полостях i , A_M — абсолютная активность, N_1 и N_2 — числа больших и малых полостей соответственно. Для уравнения (1) принимается, что, во-первых, F_0 не зависит от степени заполнения полостей и природы газа M, во-вторых, B_{M_i} — одинакова для каждой полости i -типа и не зависит от того, занята полость или нет. Первое условие не является строгим в случае больших молекул газа, а второе — в случае молекул газа, имеющих сильную поляризацию.

При равновесном распределении молекул M по полостям, все известные термодинамические функции входят в Z в соответствии с уравнением

$$kTd(\ln Z) = \frac{U}{T}dT + PdV + N_M kTd(\ln A_M) - \mu_W dN_W, \quad (2)$$

где U — внутренняя энергия, $N_M = N_{M_1} + N_{M_2}$ — равновесное число внедренных молекул газа с активностью A_M ; μ_W , N_W — химический потенциал и число молекул воды в клатратной решетке.

Автор работы¹⁴, используя метод молекулярной динамики, попытался установить, насколько справедливы предположения, лежащие в основе ячеечной теории газовых гидратов. Показано, что одно из приближений, согласно которому свободная энергия «водяного кристалла» не зависит от присутствия молекул «гостей» в структуре ячейки, не справедливо для газовых гидратов. В результате анализа полученных данных высказано предположение, что при определении условий образования газовых гидратов кинетические факторы могут быть не менее важными, чем термодинамические.

Из уравнений (1) и (2), если не учитывать кинетические факторы, после преобразований может быть получено уравнение для определения химического потенциала воды при равновесном распределении молекул «гостя» в полостях газового гидрата^{12,13}

$$\mu_w = \mu_w^0 + kT \sum_i n_i \ln(1 - Q_i), \quad (3)$$

где μ_w^0 — химический потенциал пустой решетки гидрата, n_i — отношение числа полостей i -типа в элементарной ячейке к числу образующих ее молекул воды, Q_i — доля заполненных газом полостей, определяемая по известной формуле Лэнгмюра

$$Q_i = \frac{C_{M_i} f_M}{1 + C_{M_i} f_M}. \quad (4)$$

Здесь C_{M_i} — коэффициенты Лэнгмюра, зависящие от температуры и от давления (последняя зависимость очень слабая), f_M — фугитивность газа.

В работе¹⁵ показано, что при расчетах необходимо учитывать фугитивность молекул газа. Достаточная точность вычислений этой величины достигается при использовании уравнения Редлиха–Квонга.

По уравнению (3) можно определить минимальное значение доли заполненных полостей, а с учетом уравнения (4) — минимальное давление газа M (давление диссоциации $P_{\text{дис}}$), необходимое для стабилизации гидрата при данной температуре.

Результаты исследований^{16–18} показывают, что существует и максимальное давление, при котором газовые гидраты могут находиться в стабильном состоянии (15000–20000 атм). Так, на примере гидратов тетрагидрофурана и SF_6 показано,¹⁸ что при 77 К и 10000–20000 атм они переходят в более плотную модификацию с изменением объема на 19%.

Баррер и Стьюарт¹² получили выражение для определения давления насыщенного пара над поверхностью газового гидрата для случая термодинамического равновесия газового гидрата с парами воды

$$P_w = P_w^0 - \sum_i n_i \ln(1 + C_{M_i} f_i), \quad (5)$$

где P_w^0 — давление насыщенного пара над пустой клатратной решеткой, зависящее от температуры и типа структуры. Используя экспериментальные данные для наиболее подробно исследованных гидратов метана (структура I) и пропана (структура II), авторы работы¹⁹ показали, что зависимость $P_w^{0(I,II)}$ удовлетворительно (с расхождением ~3.5%) описывается двумя трехчленными уравнениями для области температур 260–290 К

$$\ln P_w^{0(I)} = -128.0009 + 22.0937 \ln T - \frac{193.6439}{T}, \quad (6)$$

$$\ln P_w^{0(II)} = -111.0433 + 20.2241 \ln T - \frac{690.3979}{T}. \quad (7)$$

Таким образом, если известны коэффициенты Лэнгмюра, уравнения (5)–(7) позволяют рассчитывать давление (или

фугитивность) диссоциации газового гидрата или давления насыщенного пара воды над его поверхностью.

В последние годы разрабатываются уточненные модели термодинамического описания газовых гидратов.^{7,10} Показано, что наиболее важными факторами, которые следует учитывать при построении подобных моделей, являются взаимодействия включенных молекул между собой (взаимодействия типа «гость–гость»). Уточнение термодинамического описания осуществляется аналогично уточнению в теории растворов, когда вместо модели идеального раствора вводится в рассмотрение модель регулярного раствора. Полученная подобным образом модель называется «моделью регулярного клатрата». Подчеркнем, что при больших степенях заполнения полостей гидратного каркаса и близости для разных газов параметров, характеризующих взаимодействие «гость–гость» (например, в узких группах газовых смесей, таких как природный газ, гидриды и т.д.), их вклады в формулы, описывающие взаимодействие включенных молекул, оказываются практически постоянными, не зависящими от состава газовой фазы. В этом случае, как отмечают авторы работы⁷, взаимодействие «гость–гость» формально можно включить в μ_0 . Именно по этой причине возможности практического использования модели идеального газового гидрата заметно расширяются. Поэтому в настоящем обзоре подробно рассмотрена модель идеального газового гидрата, а не более сложная и громоздкая для практических расчетов модель регулярного клатрата.

2. Расчет коэффициентов Лэнгмюра

Для определения коэффициентов Лэнгмюра Ван-дер-Ваальс и Платтеу²⁰ использовали сферическую ячеечную модель. Заменяв средний радиус ячейки, образованной соседними молекулами в жидкости, на средний радиус полости R_i , образованной Z_i молекулами воды, авторы пришли к уравнению

$$C_{M_i} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i} \exp\left(-\frac{W(r)}{kT}\right) r^2 dr, \quad (8)$$

где $W(r)$ — радиальная потенциальная функция, полученная с использованием потенциала взаимодействия молекул газа с окружающими молекулами воды, r — расстояние внедренной газовой молекулы от центра полости.

Энергия взаимодействия между газом и водой обычно определяется потенциалом Леннарда-Джонса. Взаимодействие молекул газа в полостях гидрата можно не учитывать, так как оно мало по сравнению с взаимодействием газ–вода и определяется с низкой точностью (20–40%).²¹

Расчеты давления диссоциации по уравнениям (3), (8) с использованием потенциала Кихара (например, в работах^{22,23} для метана, азота, этана, пропана) хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями давления диссоциации соответствующих газовых гидратов. Для параметров потенциала Кихара выбирались значения, дающие лучшее согласие рассчитанных по уравнениям (3), (4) и экспериментально найденных значений μ_w . Дальнейшая модернизация модели для расчета констант Лэнгмюра, позволяющая более адекватно описывать экспериментальные данные, выполнена в работах^{24–27}.

Для расчета коэффициентов Лэнгмюра сферической молекулы газа в реальной несферической полости гидрата было предложено уравнение²⁴

$$C_{M_i} = \frac{1}{kT} \int_0^{R_i} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr, \quad (9)$$

где $W = W(r, \theta, \phi)$ — потенциал взаимодействия в полости. Для его оценки был использован сферический потенциал

Кихары, так как он, по мнению авторов работ^{24,25}, позволяет лучше других потенциалов предсказывать равновесие гидратов. Потенциал Кихары имеет вид

$$F(x) = \infty \quad \text{при } x < 2a,$$

$$F(x) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x-2a} \right)^6 \right] \quad \text{при } x > 2a, \quad (10)$$

где $F(x)$ — потенциальная энергия бинарного взаимодействия на расстоянии x между молекулами воды и газа, ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние между молекулярными центрами, для которых $F(x) = 0$, a — ядерный радиус взаимодействия молекул газа и воды. Зная расположение молекул воды, которые образуют полость, можно суммированием бинарных взаимодействий молекулы газа с каждой молекулой воды вычислить потенциал в полости $W(r, \theta, \varphi)$ для выбранных координат молекулы газа.

Сферически симметричный сглаженный потенциал, полученный из ячеечной модели, $\langle W(r) \rangle$ выражается через параметры Кихары следующим образом:

$$\langle W(r) \rangle = 2Z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(B^{10} + \frac{a}{R} B^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(B^4 + \frac{a}{R} B^5 \right) \right], \quad (11)$$

где Z — координационное число, R — радиус полости

$$B^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-n} \right],$$

n принимает значения 4, 5, 10 и 11.

Сравнив результаты расчетов по уравнениям (9) и (10), (11), авторы работы²⁴ определили для каждой полости значения радиуса и координационного числа, которые позволяют использовать $\langle W(r) \rangle$ для аппроксимации потенциала взаимодействия в полости на всех расстояниях, где потенциал отрицателен или «слабо положителен». При этом координационное число эквивалентной сферической полости не обязательно равно действительному координационному числу полости (табл. 2).

В работе²⁵ приводятся результаты исследования влияния второго и третьего слоев молекул воды в решетке гидрата на точность вычисления констант Лэнгмюра. Предполагается, что бинарное взаимодействие между молекулой газа и молекулой воды описывается квазисферическим потенциалом Кихары (10). Характеристики сглаженного потенциала в форме уравнения (11) получали, как и ранее,²³ сравнивая результаты расчетов по уравнению (11) с результатами суммирования парных взаимодействий. Для учета влияния второго и третьего уровней молекул воды использовали данные по изучению расположения молекул воды в ячейке гидрата, найденные в работе²⁸. При введении эффективного радиуса и координационного числа второго и третьего уровней молекул воды принимали, что взаимодействие молекул газа с молекулами воды осуществляется только за

счет сил притяжения. Для определения эффективного радиуса второго уровня R_{2i} использовали выражение

$$\frac{Z}{(R_{2i})^6} = \sum_j \frac{Z_j}{(r_j)^6}, \quad (12)$$

где Z_j — число молекул второго уровня, имеющих расстояние от центра полости r_j . Аналогично определяли и эффективный радиус третьего уровня молекул воды R_{3i} . Второй слой молекул воды может быть корректно описан с помощью кристаллографических данных, тогда как третий и последующие слои различить не всегда возможно, поэтому вклад третьего уровня определяется вкладом от последующих уровней молекул воды. Результаты расчета значений эффективного радиуса второго и третьего уровней представлены в табл. 2. Расчет сглаженного потенциала взаимодействия молекул газа с молекулами воды по уравнению (11) для трех слоев воды показал,²⁵ что хотя вклад в суммарный потенциал молекул более высоких уровней по сравнению с вкладом от молекул первого уровня невелик и составляет всего несколько процентов, тем не менее их учет приводит к увеличению константы Лэнгмюра почти на порядок. Следовательно, для точного вычисления констант Лэнгмюра необходимо учитывать как минимум три уровня молекул воды.²⁵

Чтобы в уравнении (11) можно было использовать параметры потенциала Кихара, полученные независимыми расчетами по данным о вязкости и второго вириального коэффициента, в работах^{26,27} в уравнение (8) предложено ввести поправочный множитель, учитывающий неправильность формы молекул газа и полости. При этом для расчета константы Лэнгмюра использовали уравнения

$$C_0 = CQ, \quad (13)$$

$$Q = \exp \left\{ -A_0 \left[U \left(\frac{\sigma}{R-a} \right) \frac{\varepsilon}{rT} \right]^n \right\}, \quad (14)$$

где C — рассчитывается по уравнению (8), A_0 и n — эмпирические константы, зависящие от типа полости, U — эмпирический параметр, учитывающий форму молекул газа. Для малых и для сферических молекул газа $U = 0$. Наиболее сильное отличие коэффициента Q от 1 наблюдается для молекул газа, находящихся в больших полостях структуры I, которые являются наиболее асимметричными. Результаты расчетов давления диссоциации для ряда веществ, выполненные с использованием приведенной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.^{26,27} Значение Q может быть и больше 1. Относительно высокие значения Q наблюдаются для низких значений константы Лэнгмюра (для больших молекул газа). Это может быть объяснено большими флуктуациями ячейечного потенциала $W(r, \theta, \varphi)$.²⁶

В работе²⁹ методами молекулярной динамики исследовано потенциальное поле в малой полости газового гидрата типа I. Обнаружено, что тепловое движение молекул «хозяев» решетки изменяет природный потенциал в полости, приводит к его существенной анизотропии и зависимо-

Таблица 2. Эффективные радиусы различных слоев молекул воды для разных типов полостей в газовых гидратах.

Полость	Первый слой ²²		Первый слой ²³		Второй слой		Третий слой	
	$R_i, \text{\AA}$	Z	$R_i, \text{\AA}$	Z	$R_i, \text{\AA}$	Z	$R_i, \text{\AA}$	Z
<i>Структура I</i>								
Малая полость	3.95	20	3.875	20	6.593	20	8.056	50
Большая полость	4.3	24	4.152	21	7.078	24	8.285	50
<i>Структура II</i>								
Малая полость	3.91	20	3.870	20	6.667	20	8.079	50
Большая полость	4.73	28	4.703	28	7.464	28	8.782	50

сти от температуры. Предложено уравнение для потенциала в виде полинома шестой степени и определены его параметры для метана. Показано, что можно применить и потенциал Кихары, используя зависимости параметров a и R от углов θ и φ . Вид этих зависимостей можно определить по результатам моделирования с помощью метода молекулярной динамики.

Таким образом, система уравнений (8), (11), (13), (14) позволяет рассчитывать константы Лэнгмюра, необходимые для определения условий существования газовых гидратов по уравнениям (3)–(5).

3. Расчет параметров газовых гидратов для аргона, криптона и ксенона

Используя модель идеальных растворов для расчета условий существования газовых гидратов и сферическую ячеичную модель для определения констант Лэнгмюра, авторы работы³⁰ нашли алгоритм расчета параметров газовых гидратов при разделении и глубокой очистке газов и составили соответствующие программы для IBM PC.

Для проверки возможности использования уравнений (8) и (11)–(14) для определения констант Лэнгмюра последние были рассчитаны³⁰ для газовых гидратов аргона, криптона и ксенона, так как для этих веществ имеются экспериментально полученные значения.³¹

При расчете констант Лэнгмюра по изложенной выше модели необходимо знание параметров потенциала Кихары для исследуемых веществ. Данные о них в литературе противоречивы, в ряде случаев расхождение достигает 50–100%. В работе³⁰ использовались параметры потенциала Кихары, опубликованные в статье²⁷. Для экспериментального определения констант Лэнгмюра авторы исследования³¹ использовали двойные гидраты. Они изучали абсорбцию указанных газов в структуре II гидрата CHCl_3 при различных давлениях газа. Все большие полости были заняты CHCl_3 , а инертный газ занимал малые полости. Полученная линейная зависимость между давлением и объемом абсорбированного газа еще раз подтвердила справедливость использования уравнения изотермы Лэнгмюра. Температурные зависимости константы Лэнгмюра для аргона, криптона и ксенона приведены на рис. 1. Все зависимости линейны, что позволило определить энтальпии диссоциации каждого газа в 12 водных полостях; значения энтальпии совпали с теоретическими данными работы³¹. На рисунке также приведены результаты расчета по изложенной выше модели. Однако использованные параметры потенциала Кихары отличаются от

Таблица 3. Параметры потенциала Кихары, используемые для расчета констант Лэнгмюра.

Параметр	Ar	Kr	Xe
$\sigma, \text{\AA}$	$\frac{3.29}{3.29}$	$\frac{3.53}{3.3}$	$\frac{3.65}{3.43}$
$\varepsilon/k, \text{K}$	$\frac{156.08}{156.08}$	$\frac{216.4}{230.0}$	$\frac{314.51}{340.0}$
$a, \text{\AA}$	$\frac{0.217}{0.217}$	$\frac{0.232}{0.217}$	$\frac{0.252}{0.252}$

Примечание. Числа над чертой — параметры потенциала, приведенные в работе²⁶, числа под чертой — параметры, использованные авторами настоящего обзора. Для всех газов во всех случаях принималось $U = 0$.

указанных в статье²⁷ (табл. 3) на величину погрешности их определения (5–7%). Использование точных значений ε и σ приводит к занижению констант Лэнгмюра для криптона и ксенона более чем на порядок.

Для проверки возможности использования уравнений (5)–(7) при расчетах давления паров воды над поверхностью гидратов авторами работы³⁰ были выполнены расчеты для гидратов тех же инертных газов при давлении их диссоциации. В соответствии с теорией образования газовых гидратов, при давлении диссоциации гидрата давление паров воды над его поверхностью равно давлению паров воды над поверхностью льда при той же температуре. Например, при температуре 273 K давление паров воды, рассчитанное по приведенному выше алгоритму для аргона, составляет 0.54, для криптона — 0.53 и для ксенона — 0.57 кПа. Известное по литературным данным значение этой величины для льда составляет 0.6 кПа,³² т.е. наблюдается хорошее согласие результатов расчетов и экспериментов.

Таким образом, используя теоретическую модель образования газовых гидратов, можно рассчитывать с хорошей точностью давление диссоциации гидратообразующего газа и минимальное содержание (при котором еще возможно образование гидратов) в нем воды. При глубокой очистке некоторых веществ, например фреонов, летучих неорганических гидридов, способных образовывать в паровой фазе газовые гидраты, их влияние на эффективность процесса глубокой очистки газов может быть существенным.^{33–36}

IV. Давление паров воды над поверхностью газовых гидратов в смеси летучих неорганических гидридов

Вода является одной из лимитируемых примесей в летучих неорганических гидридах. Повышение чистоты веществ, расширение круга лимитируемых примесей требует учитывать различные формы нахождения в них воды.

При повышенных давлениях примесь воды может образовывать с некоторыми летучими неорганическими гидридами газовые гидраты в виде мелкодисперсной твердой фазы.¹⁵ Присутствие газовых гидратов в паре может приводить к неправильному определению значения концентрации воды в газе.³⁴

С использованием алгоритма вычисления параметров газовых гидратов, предложенного в статье³⁰ были рассчитаны³⁴ давления пара воды над поверхностью гидратов метана и сероводорода при различных значениях температуры и давления газа (табл. 4). Для этих веществ хорошо изучены температурные зависимости давления диссоциации газовых гидратов и параметры потенциала Кихары.²⁷

Выполнение аналогичных расчетов для других гидридов затруднено ввиду отсутствия для них данных о значениях

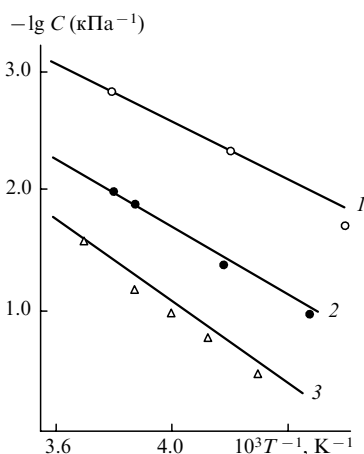


Рис. 1. Температурные зависимости констант Лэнгмюра для аргона (1), криптона (2) и ксенона (3).

Сплошная линия — расчет, точки — эксперимент.

Таблица 4. Результаты расчета давления паров воды над поверхностью различных гидратов.

T, К	Гидрат метана ^а				Гидрат сероводорода ^б				Гидрат арсина				Гидрат фосфина				Гидрат селеноводорода				
	$P'_{\text{дис}}$	P'_W	$c'_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P_{\text{дис}}$	P_W	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P'_{\text{дис}}$	P'_W	$c'_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P_{\text{дис}}$	P_W	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P'_{\text{дис}}$	P'_W	$c'_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P_{\text{дис}}$	P_W	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	$P'_{\text{дис}}$	P'_W	$c'_{\text{H}_2\text{O}}, \%$
252	—	—	—	1130	0.09	0.80	42	0.10	0.24	42	0.09	0.21	32	0.09	0.29	31	0.09	0.30	28	0.09	0.32
	—	—	—	10000	0.07	0.07	300	0.08	0.03	300	0.06	0.02	200	0.07	0.04	500	0.06	0.01	100	0.08	0.08
	—	—	—	20000	0.06	0.03	515	0.07	0.01	517	0.05	0.01	485	0.06	0.01	1022.7	0.05	0.005	231	0.07	0.03
259	1550	0.19	1.23	1550	0.17	1.10	55	0.19	0.35	55	0.17	0.30	45	0.18	0.40	55	0.17	0.31	33	0.18	0.54
	10000	0.15	0.15	10000	0.13	0.13	300	0.15	0.05	300	0.13	0.04	300	0.13	0.05	600	0.12	0.02	150	0.14	0.10
	20000	0.13	0.07	20000	0.12	0.06	650	0.13	0.02	653	0.11	0.02	602	0.12	0.02	1242	0.11	0.01	301	0.13	0.04
	2030	0.35	1.74	2030	0.32	1.55	71	0.36	0.51	72	0.32	0.44	60	0.34	0.55	91	0.31	0.35	38	0.34	0.88
266	10000	0.28	0.28	10000	0.25	0.25	400	0.28	0.07	400	0.24	0.06	350	0.26	0.07	700	0.23	0.03	200	0.27	0.13
	20000	0.25	0.13	20000	0.23	0.12	815	0.25	0.03	818	0.22	0.03	740	0.23	0.03	1493	0.20	0.01	387	0.24	0.06
	2620	0.64	2.44	2620	0.58	2.19	92	0.67	0.72	92	0.58	0.63	83	0.61	0.74	160	0.55	0.35	45	0.64	1.41
	10000	0.53	0.53	10000	0.48	0.48	500	0.52	0.10	500	0.45	0.09	400	0.49	0.12	800	0.43	0.05	250	0.50	0.20
273	20000	0.48	0.24	20000	0.44	0.22	1010	0.46	0.05	1012	0.40	0.04	900	0.43	0.05	1778	0.38	0.02	490	0.45	0.09
	5940	1.07	1.80	5940	0.93	1.34	204	1.12	0.55	204	0.98	0.48	190	1.02	0.54	319	0.94	0.30	90	1.09	1.21
	10000	0.99	0.99	10000	0.88	0.88	600	0.95	0.16	600	0.83	0.14	500	0.89	0.18	900	0.80	0.09	300	0.92	0.31
280	20000	0.89	0.45	20000	0.81	0.40	1240	0.84	0.07	1240	0.74	0.06	1081.1	0.790	0.073	2100	0.71	0.03	614	0.82	0.13
	12800	1.75	1.37	12800	1.56	1.22	436	1.84	0.42	437	1.61	0.37	415	1.69	0.41	612	1.57	0.26	175	1.84	1.05
	20000	1.64	0.82	20000	1.47	0.74	1000	1.62	0.16	1000	1.42	0.14	600	1.60	0.27	1000	1.46	0.15	350	1.66	0.48
287	40000	1.46	0.37	30000	1.39	0.46	1500	1.51	0.10	1505	1.34	0.09	1290	1.43	0.11	2457	1.28	0.05	761	1.48	0.20
	26100	2.84	1.09	26100	2.54	0.98	865	3.00	0.35	865	2.65	0.31	880	2.75	0.31	1140	2.61	0.23	327	3.06	0.94
	35000	2.71	0.78	30000	2.49	0.83	1200	2.85	0.24	1200	2.53	0.21	1000	2.70	0.27	1400	2.53	0.18	450	2.92	0.65
294	50000	2.56	0.51	35000	2.42	0.69	1800	2.66	0.15	1809	2.38	0.13	1524	2.55	0.17	2856	2.29	0.08	933	2.63	0.28

Примечание. Приняты следующие обозначения: $P'_{\text{дис}}$ и P'_W , $c'_{\text{H}_2\text{O}}$ — величины, полученные с использованием потенциала Кихары, $P_{\text{дис}}$, P_W и $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — с использованием потенциала Леннарда-Джонса (значения давления газов $P'_{\text{дис}}$, $P_{\text{дис}}$ и воды P'_W приведены в кПа).

Использовались следующие параметры потенциала Кихары: $^a \epsilon/k = 197.39 \text{ К}$, $\sigma = 3.501 \text{ Å}$, $a = 0.13 \text{ Å}$, $U = 0$; $^b \epsilon/k = 414.88 \text{ К}$, $\sigma = 2.747 \text{ Å}$, $a = 0.36 \text{ Å}$, $U = 0$.

параметров потенциала Кихары. Поэтому для расчета констант Лэнгмюра по уравнению (4) использовали ³⁴ потенциал Леннарда-Джонса.

Для проверки возможности использования потенциала Леннарда-Джонса, были выполнены расчеты констант Лэнгмюра для газовых гидратов аргона, криптона и ксенона, так как для них имеются экспериментальные значения этих констант.² Необходимые для расчетов значения параметров потенциала Леннарда-Джонса приведены в табл. 5. Использование указанных в литературе значений ϵ и σ приводит к занижению более чем на порядок констант Лэнгмюра для всех газов. Поэтому для расчетов констант Лэнгмюра выбирались значения ϵ и σ , лежащие в пределах погрешности их определения. Для воды использовались следующие значения параметров потенциала: $\epsilon_W/k = 102.1$ К, $\sigma_W = 3.564$ Å.²⁷ При расчетах ϵ и σ в случаях перекрестного взаимодействия молекул воды с молекулами гидридов использовали ³⁴ правило Лорентца – Бергто

$$\epsilon_0 = (\epsilon_W \epsilon)^{1/2}; \sigma_0 = \frac{1}{2}(\sigma_W + \sigma),$$

ϵ_0 и σ_0 — параметры, описывающие взаимодействие газ – вода.

Аналогичные формулы использовали и при расчете давления паров воды над поверхностью гидратов ряда летучих неорганических гидридов. Для примера в табл. 4 приведены результаты расчетов для газовых гидратов арсина, сероводорода, селеноводорода, фосфина, а также метана, имеющих структуру I.³⁴ При сравнении результатов расчета для сероводорода и метана видно, что разброс значений, полученных с использованием потенциалов взаимодействия Кихары и Леннарда-Джонса, не превышает 10%. Указанное в таблице значение концентрации воды в газе, равное отношению давлений паров воды и газа, определяет минимальную концентрацию воды в молекулярной форме, при которой возможно образование газовых гидратов в данных условиях. Если концентрация воды в молекулярной форме выше указанного значения, то за счет образования гидратов она уменьшается и стремится к приведенному в таблице значению. Следовательно, данное значение в то же время определяет максимальную концентрацию воды в молекулярной форме для конкретных условий.

Приведенные в таблицах результаты расчетов показывают, что если не учитывать образование гидратов, а учитывать только конденсацию воды в виде льда, то значение давления паров воды, а следовательно, и концентрации воды в молекулярной форме, может быть завышено в 1.5 и более раз. С уменьшением температуры отношение давлений паров воды над поверхностью льда и газового гидрата увеличивается (табл. 6). Увеличивается и разброс значений указанной величины для различных гидридов (исключение

Таблица 5. Параметры потенциала Леннарда-Джонса, используемые для расчета константы Лэнгмюра.

Вещество	ϵ/k , К			σ , Å		
	I	II	III	I	II	III
H ₂ S	301	309	290	3.623	3.722	3.8
H ₂ Se	320	334	310	3.86	3.876	3.86
PH ₃	270	260	275	3.897	3.992	3.77
AsH ₃	277	293	280	4.06	4.069	3.8
CH ₄	148.6	153.4	148.6	3.758	3.413	3.6
Ar	93.3	117.2	100	3.542	3.405	3.3
Kr	178.9	—	185	3.655	—	3.55
Xe	231	—	250	4.047	—	3.75

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — данные работ ^{37, 38}; II — расчет по методу, предложенному в исследовании ³⁹; III — результаты авторов данного обзора.

Таблица 6. Отношение давлений паров воды над поверхностью гидрата при давлениях диссоциации и насыщенного пара для некоторых гидридов.

T, К	AsH ₃	PH ₃	H ₂ Se	H ₂ S
252	1.53	1.74	1.39	1.52
259	1.50	1.63	1.40	1.49
266	1.46	1.54	1.41	1.47
273	1.43	1.44	1.41	1.45
280	1.29	1.33	1.32	1.32
287	1.18	1.22	1.24	1.21
294	1.08	1.11	1.16	1.11

составляют арсин и сероводород) и при температурах меньше 273 К он становится значимым. Для более широкого интервала значений температур рассчитать эти величины пока не представляется возможным, так как отсутствуют необходимые исходные данные, однако для оценки можно воспользоваться уравнениями, полученными в работе ³⁴, аппроксимацией по методу наименьших квадратов данных, представленных в табл. 6:

для арсина и сероводорода при $T < 273$ К

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{189.1}{T} - 0.328, \quad (15)$$

для фосфина при $T < 273$ К

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{613.4}{T} - 1.879, \quad (16)$$

для селеноводорода при $T < 273$ К

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{49.5}{T} + 0.587, \quad (17)$$

для всех гидридов при $T > 273$ К

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{940.6}{T} - 3.089, \quad (18)$$

где P_1 и P_2 — давление паров воды над поверхностью газового гидрата при давлении насыщенного пара гидрида и давлении диссоциации соответственно. Так, для фосфина при температуре 200 К отношение давлений P_1 к P_2 , а следовательно, и отношение величины реальной концентрации воды к ее расчетному значению составит 3.28.

Присутствие воды в виде мелкодисперсной фазы требует применения соответствующих методов очистки. Особенно это относится к случаю образования двойных или смешанных гидратов, когда в кристаллическую решетку газового гидрата могут быть включены и выступать в качестве примеси другие гидриды или газы.

Таким образом, из приведенных данных следует, что появление в гидридах примесей в виде газовых гидратов может существенно повлиять на проведение процесса их глубокой очистки.

V. Образование смешанных гидратов в неорганических гидридах и атмосферном воздухе

Большой вклад в развитие теории и экспериментальных методов исследования смешанных газовых гидратов внес Б.А.Никитин.¹ Им предложен и развит метод изоморфного соосаждения в смешанных гидратах редких компонентов газовой смеси независимо от их концентрации. Показано, что для образования газовых гидратов большого числа газов уже нет необходимости в применении высоких давлений, так как исследуемый газ при парциальном давлении, меньшем давления диссоциации его гидрата, может образовывать газовый гидрат в виде изоморфной смеси с гидратами других газов. Основываясь на полученных результатах и на

общих теоретических представлениях, Никитин сформулировал «правило аналогии», согласно которому если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и их молекулы соизмеримы, то такие вещества должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способностью образовывать друг с другом смешанные кристаллы. Таким образом, учитывая «правило аналогии» и закон изоморфного соосаждения, можно сделать вывод, что в смешанный гидрат в том или ином количестве могут входить все компоненты газовой смеси, которые образуют изоморфные структуры.

Рассмотрим методы количественной оценки условий образования смешанных газовых гидратов.

1. Влияние состава газовой смеси на условия образования газовых гидратов и давление паров воды над их поверхностью

Одним из важнейших параметров, характеризующих процесс образования газовых гидратов при заданной температуре, является давление диссоциации $P_{\text{дис}}$. Давление диссоциации определяет минимальное давление газовой смеси, при котором гидрат термодинамически устойчив. Для проведения процессов глубокой очистки веществ, образующих газовые гидраты, необходимо знание зависимости давления диссоциации газовых гидратов и давления паров воды над ними от состава газовой смеси. Для ее определения можно воспользоваться моделью, предложенной в работе¹².

С применением модели идеальных растворов для случая термодинамического равновесия получено уравнение для расчета давления насыщенного пара воды над поверхностью газового гидрата, образованного смесью газов $M_1, M_2, \dots, M_i$.¹²

$$\ln\left(\frac{P_W}{P_W^0}\right) = \frac{1}{m(n+1)} \left[n \ln\left(1 - \sum_i Q_{1i}\right) + \ln\left(1 - \sum_i Q_{2i}\right) \right], \quad (19)$$

где P_W — давление насыщенного пара над поверхностью гидрата, P_W^0 — давление насыщенного пара над пустой клатратной решеткой (зависит от типа структуры, температуры, значения P_W^0 можно найти в работе³⁰), m — число молекул воды, приходящихся на одну полость, n — отношение чисел больших и малых полостей в элементарной кристаллической ячейке гидрата ($n = 3, m = 5.75$ для гидратов, имеющих тип структуры I и $n = 2, m = 5.67$ для гидратов, имеющих тип структуры II³²), Q_{1i} и Q_{2i} — доли малых и больших полостей, заполненных газом M_i соответственно.

Заполнение полостей в газовых гидратах хорошо описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра¹⁵

$$Q_{ji} = \frac{C_{ij}f_i}{1 + \sum_i C_{ij}f_i}, \quad (20)$$

где $f_i = \phi_i P_i$ — фугитивность газа M_i , ϕ_i — коэффициент фугитивности, P_i — давление газа M_i , C_{ij} — коэффициенты Лэнгмюра, рассчитанные с использованием сферической ячейки модели для i -го газа в j -й полости.³²

Используемая модель расчета доли заполненных полостей смешанных газовых гидратов хорошо описывает экспериментально полученные (вероятнее всего, они получены косвенным путем)⁵ составы равновесных фаз, образованных гидратами природного газа (табл. 7).

Так как пустая гидратная решетка не может образовываться непосредственно из воды или льда, то справедливо следующее соотношение:² $P_W^0 > P_W^{l,s}$, где $P_W^{l,s}$ — давление насыщенного пара воды над поверхностью жидкости (l) или льда (s). Из уравнения (19) следует, что внедрение молекул

Таблица 7. Состав равновесных фаз, образованных природным газом ($T = 269.5$ К; $P = 4150$, $P_W^0 = 0.455$, $P_W^h = 0.367$ кПа).

Природный газ	Q_i	c_i		
		расчет	расчет	эксперимент
состав- ляющие	отн. содержа- ние, %			
CH ₄	82.50	51.42	56.93	56.95
C ₂ H ₆	5.99	13.44	14.88	5.66
C ₃ H ₈	3.26	20.67	22.88	24.97
i-C ₄ H ₁₀	0.30	2.75	3.05	4.69
N ₂	7.19	1.07	1.18	0.46
CO ₂	0.20	0.23	0.25	0.44
Прочие	0.56	0.75 ^a	0.83 ^a	0.83
Σ	100	90.33	100	94.0

^a Найдено экспериментально.

газа-гидратообразователя в полости гидратной решетки снижает давление паров воды над поверхностью гидрата. Как только оно становится равным или меньше $P_W^{l,s}$, возможно образование кристаллической решетки. Таким образом, давление диссоциации определяется из условия

$$P_W = P_W^{l,s}. \quad (21)$$

Подставив уравнения (19) и (20) в (21), получим выражение для расчета давления диссоциации:³⁵

$$\ln\left(\frac{P_W^{l,s}}{P_W^0}\right) = \frac{1}{m(n+1)} \left[n \ln\left(1 + \sum_i C_{1i}f_i\right) + \ln\left(1 + \sum_i C_{2i}f_i\right) \right]. \quad (22)$$

Решение уравнения (22) относительно давления диссоциации было выполнено на ЭВМ численным методом. Расчеты проводились для газовых смесей различного состава, содержащих гидриды мышьяка, фосфора, серы, селена, а также криптон при различных температурах процесса гидратообразования. При расчетах по уравнению (22) принимали $P_W^{l,s} = 2.52$ кПа при $T = 294$ К и $P_W^{l,s} = 0.092$ кПа при $T = 252$ К.³² Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Как видно из приведенного рисунка для трехкомпонентной газовой смеси (два гидрида и вода), во всех случаях, когда $P_{\text{дис}}$ отдельных компонентов различны, давление диссоциации существенно зависит от доли основного вещества и температуры процесса гидратообразования. По мере уменьшения содержания основного вещества $P_{\text{дис}}$ монотонно меняется от значения давления диссоциации чистого основного компонента до значения для чистого примесного компонента (кривые 1–4 на рис. 2, а и кривая 1 на рис. 2, б).

При расчете четырехкомпонентных систем, содержание второго компонента условно принималось равным 10% от содержания основы, и это соотношение поддерживалось постоянным. Доля основного компонента менялась так же, как и в случае тройных систем, но за счет изменения доли четвертого компонента. Характер изменения давления диссоциации аналогичен первому случаю. Но при определенных соотношениях количеств второго и четвертого компонентов (это соотношение для различных систем различно и зависит от температуры и $P_{\text{дис}}$ каждого компонента) возможно образование экстремумов на зависимости давления диссоциации от состава (кривая 2 на рис. 2, а).

Таким образом, присутствие в газовой смеси компонентов с более низкими или более высокими значениями давления диссоциации, чем у основного очищаемого вещества, может существенно изменить условия образования гидра-

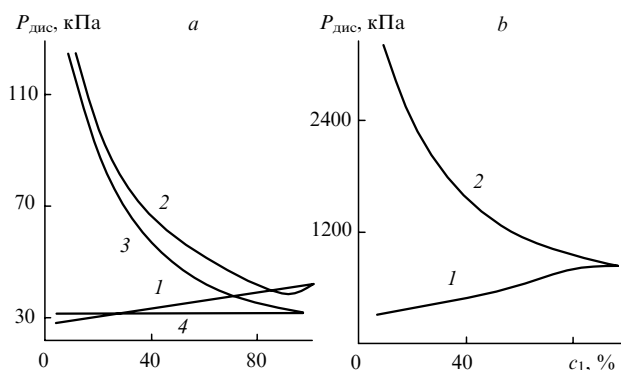


Рис. 2. Зависимость давления диссоциации газовых гидратов от концентрации основного компонента в газовой смеси для различных систем при 252 (а) и 294 К (b).
а: 1 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$, 3 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$, 4 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; б: 1 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$.

тов, а в некоторых случаях и предотвратить их образование в процессе очистки.

Значение максимальной концентрации воды в газовой смеси, содержащей газовые гидраты, определяется давлением насыщенного пара воды над поверхностью гидрата.³⁴ Рассмотрим, как влияет состав газовой смеси на давление паров воды над поверхностью газового гидрата.

В реальных условиях состав газовой смеси меняется за счет изменения парциальных давлений компонентов смеси.^{33, 35, 36}

В первую очередь проанализируем трехкомпонентную газовую смесь, состоящую из двух гидридов и воды. Изменение парциальных давлений происходит следующим образом:^{35, 36} вначале принимается постоянным давление основного компонента, равное давлению его насыщенного пара при данной температуре, и увеличивается парциальное давление примесного компонента от нуля до максимального значения, равного давлению его насыщенного пара при этой температуре. После того как парциальное давление примеси достигнет максимального значения, дальнейшее уменьшение доли основного вещества возможно только за счет уменьшения парциального давления вещества-основы. При этом давление примесного компонента смеси поддерживается постоянным. В итоге общее давление газовой смеси вначале увеличивается, затем уменьшается. Результаты расчета давления паров воды над поверхностью гидрата по уравнению (19) для этого случая приведены на рис. 3.³⁶

Из рисунка видно, что имеется минимум P_w , соответствующий максимальному значению суммарного давления газовой смеси. Это обусловлено максимальным заполнением полостей гидрата молекулами газа, вследствие чего повышается стабилизация клатратной решетки и понижается давление паров воды над ее поверхностью.

При расчете четырехкомпонентных систем содержание второго компонента так же (см. выше) условно принималось равным 10% от содержания основы и это соотношение поддерживалось постоянным.³⁵ Так как температура газовой смеси больше критической температуры четвертого компонента (криптона), то общее давление монотонно возрастает с уменьшением основного компонента. При этом давление паров воды над поверхностью смешанного гидрата существенно уменьшается (кривые 2, 4 на рис. 3, а и 3, б).

Таким образом, повышение давления газовой смеси за счет добавления в нее неконденсирующегося при данной температуре компонента позволяет существенно понизить содержание в газовой смеси воды в молекулярной форме.

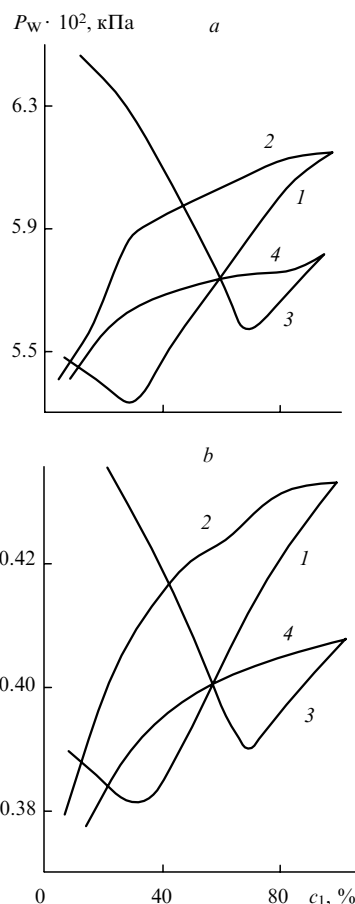


Рис. 3. Зависимость давления паров воды над поверхностью газовых гидратов от концентрации основного компонента в газовой смеси при 252 (а) и 273 К (b).

а: 1 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$, 3 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$; б: 1 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$, 3 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O} + \text{Kr}$.

2. Коэффициенты распределения молекул газовой смеси в полостях смешанных гидратов

При разделении и глубокой очистке многокомпонентных смесей $M_1, M_2, \dots, M_i$ возможно образование смешанных гидратов при соответствующих значениях давления и температуры. При этом происходит перераспределение компонентов газовой смеси между газовым гидратом и газовой смесью. Газовый гидрат (или газовая смесь) обогащается или обедняется одним или несколькими компонентами за счет различия составов равновесных фаз: газовой и твердой (на безводной основе).³⁰ Для оценки эффективности очистки необходимо знать состав газовых гидратов, определяемый распределением молекул основного вещества и примесей в полостях.

Распределение молекул гидратообразователя в полостях газового гидрата характеризуется коэффициентом распределения^{33, 36}

$$K_i = \frac{Q_i P_s}{P_i \sum_i Q_i}, \quad (23)$$

где Q_i — доля полостей гидрата, заполненных молекулами M_i , P_s — общее давление газовой смеси, P_i — парциальное давление молекул M_i в газовой фазе.

Доля заполненных полостей определяется по изотерме Лэнгмюра (уравнение (20)).

Если n_j — доля полостей типа j в газовом гидрате, то

$$Q_i = \sum_j n_j Q_{ij}. \quad (24)$$

Для характеристики перераспределения компонентов газовой смеси при образовании газовых гидратов удобно использовать относительный коэффициент распределения^{33, 36}

$$K_{i1} = \frac{K_i}{K_1}. \quad (25)$$

где компонент смеси с $i = 1$ условно принимаем за основное (очищаемое) вещество.

Подставив в (25) уравнение (23), можно получить следующее равенство:

$$K_{i1} = \frac{Q_i P_1}{Q_1 P_i}. \quad (26)$$

Относительный коэффициент распределения позволяет оценить, будет ли газовый гидрат обогащен (если $K_{i1} > 1$), или обеднен (если $K_{i1} < 1$) примесями из очищаемого вещества. Из уравнений (24) и (26) следует, что относительный коэффициент распределения может существенно зависеть от условий гидратообразования и концентрации примеси в газовой смеси.

Зависимости относительного коэффициента распределения от условий образования гидратов и состава газовой смеси исследованы³⁶ на примере смесей, содержащих неорганические гидриды мышьяка, серы, селена, фосфора и сурьмы, а также метан и азот.

В реальных условиях состав газовой смеси меняется за счет изменения парциальных давлений компонентов смеси.

Рассмотрим вначале трехкомпонентную газовую смесь, состоящую из двух гидридов и воды. Давление паров воды в интервале исследованных температур 250–290 К мало по сравнению с суммарным давлением газов³⁴ и им можно пренебречь. Таким образом, суммарное давление газов определяется значениями парциального давления гидридов. Если принять постоянным парциальное давление основного компонента, равное давлению его насыщенного пара при данной температуре, то уменьшение его доли в смеси может обуславливаться увеличением парциального давления примесного компонента до максимального значения, равного давлению его насыщенного пара при данной температуре, при этом возрастает и суммарное давление газовой смеси. Увеличение парциального давления примеси сверх максимального зна-

чения приводит к конденсации примесного компонента. Таким образом, дальнейшее уменьшение доли основного вещества возможно только за счет уменьшения парциального давления вещества-основы, при этом поддерживается постоянным давление примесного компонента смеси. В итоге общее давление газовой смеси уменьшается. Результаты расчета относительного коэффициента распределения по уравнению (26) для этого случая приведены на рис. 4, а, б. Константы Лэнгмюра, необходимые для определения по уравнению (20) доли заполненных полостей рассчитывали с использованием сферической ячеечной модели.³⁰

Как видно из приведенных рисунков, во всех случаях относительный коэффициент распределения существенно зависит от доли основного вещества. Это обусловлено тем, что с изменением парциальных давлений (фугитивности) компонентов газовой смеси происходит перераспределение молекул различных газов между полостями газового гидрата в соответствии с уравнением (20). Наличие экстремумов на кривых 1–3 на рис. 4, а и точек перегиба на всех кривых рис. 4, б можно объяснить немонотонным изменением фугитивности компонентов смеси при немонотонном изменении общего давления газовой смеси.³⁷ Причем в зависимости от доли компонентов в смеси, относительный коэффициент распределения второго компонента может быть как больше 1, т.е. в гидратах преимущественно накапливается примесь из очищаемого вещества, так и меньше 1, т.е. в них преимущественно накапливается основное вещество.

При расчете четырехкомпонентных систем содержание второго компонента условно принималось равным 10% от содержания основы и это соотношение поддерживалось постоянным. Доля основного компонента менялась так же, как и в случае тройных систем, но за счет изменения концентрации четвертого компонента. Если температура газовой смеси ниже критической температуры третьего компонента, то общее давление вначале увеличивается, а затем уменьшается с ростом доли основного компонента. Это приводит к образованию экстремумов на кривых 1–3 (рис. 4, в). Если же температура газовой смеси выше критической температуры четвертого компонента, то общее давление смеси монотонно возрастает с уменьшением доли основного компонента. При этом относительный коэффициент распределения второго компонента изменяется монотонно (кривые II на рис. 4, а). Как видно из рисунка, и в этом случае в зависимости от значения доли компонентов газовой смеси K_{21} может быть как больше, так и меньше единицы.

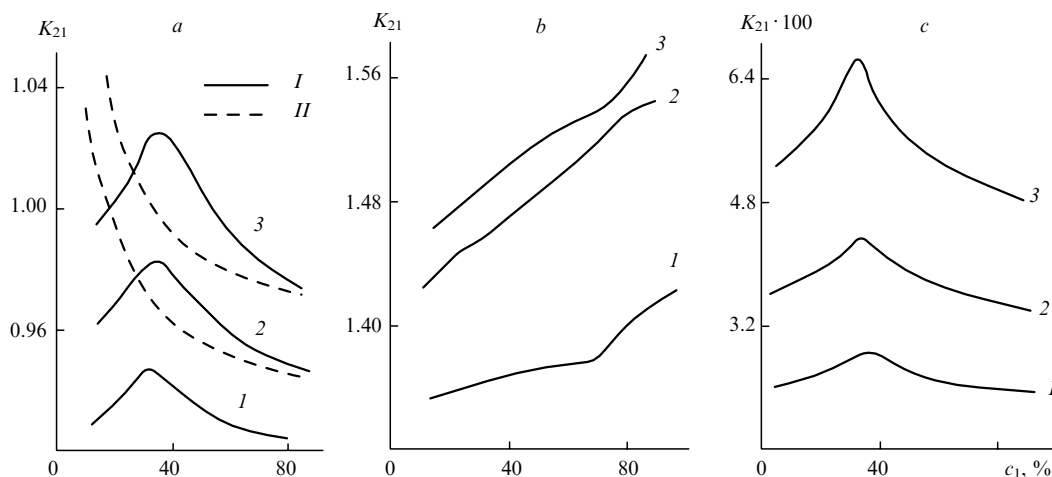


Рис. 4. Зависимости относительного коэффициента распределения от концентрации основного компонента в газовой смеси для систем $\text{AsH}_3 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (а, I), $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{AsH}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3$ (с) при температурах 252 К (I), 273 К (2) и 294 К (3).

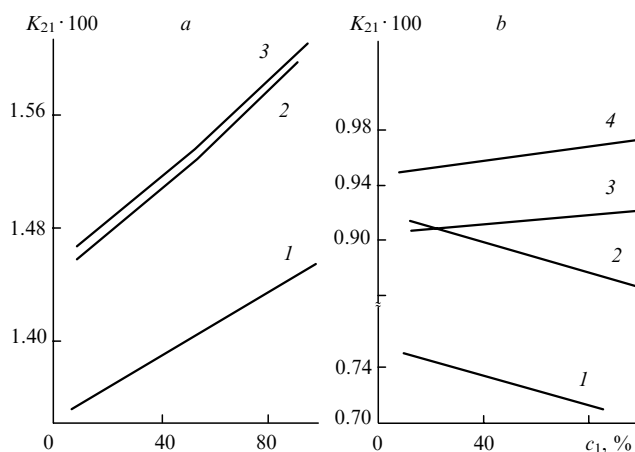


Рис. 5. Зависимость относительного коэффициента распределения от концентрации основного компонента в газовой смеси для систем $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{AsH}_3 + \text{SbH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{PH}_3$ (б, 1, 2) и $\text{AsH}_3 + \text{SbH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (б, 3, 4).

	1	2	3		1	2	3	4
T, K	294	252	294	T, K	294	252	294	252
$P_s, \text{кПа}$	930	230	150	$P_s, \text{кПа}$	1520	500	1520	500

Если общее давление газовой смеси при изменении ее состава остается постоянным, то меняются значения парциального давления каждого компонента. При этом зависимость относительного коэффициента распределения второго компонента от доли основного компонента в газовой фазе для различных составов смеси и условий образования гидратов практически линейна (рис. 5).

Из приведенных данных следует, что относительный коэффициент распределения для одних и тех же условий образования гидратов существенно зависит от соотношения компонентов газовой смеси и в ряде случаев может очень сильно отличаться от 1 (см., например, рис. 4, б). Следовательно, уже на стадии гидратообразования может происходить существенное обеднение или обогащение основного вещества содержащимися в нем примесями. Отделяя газовые гидраты от газовой смеси, можно тем самым проводить дополнительную очистку основного вещества или воздушно-газовых смесей.

3. Концентрирование техногенных примесей в газовых гидратах атмосферы

В атмосферу постоянно поступают большие потоки газов, содержащих такие вредные компоненты, как диоксид серы, оксиды углерода и азота, хлорорганические соединения и т.д. Источниками вредных компонентов являются природные и промышленные объекты. В настоящее время объемы вредных выбросов от природных и промышленных источников в основном сопоставимы, но в некоторых случаях последние могут преобладать.⁴⁰ Эти компоненты рассеиваются в пространстве равномерно или концентрируются на каких-либо носителях (аэрозолях, разнообразных коллоидных частицах и т.д.). Концентрирование вредных примесей на носителях может приводить, с одной стороны, к очистке среды за счет «складирования» таких примесей в относительно малом количестве микрочастиц. С другой стороны, эти «склады» представляют серьезную опасность для биологических объектов, так как подобное перераспределение примесных компонентов в воздухе может принципиальным образом влиять на разнообразные физико-химические процессы в биосфере.⁴¹ Носителями, в которых могут концентриро-

ваться компоненты газовых смесей, могут быть молекулы воды, кластеры, образованные ими, газовые гидраты.^{35, 41}

В случае попадания в воздух техногенных примесей в количестве, достаточном для образования газовых гидратов, необходимо знать их состав и условия устойчивости при заданной температуре.

Проводя расчеты по уравнению (22), можно определить, будут ли при данных условиях образовываться газовые гидраты или нет.

Зная долю заполненных полостей молекулами газовой смеси, можно определить их концентрацию в газовом гидрате. Так как в среднем на одну полость в гидрате структуры I приходится 5.75 молекул воды, а в гидрате структуры II — 5.67 молекул,⁵ то для структуры I,

$$c_i = \frac{Q_i}{5.75}, \quad (27)$$

для структуры II

$$c_i = \frac{Q_i}{5.67}. \quad (28)$$

Рассмотрим воздушную смесь (основными компонентами которой являются азот и кислород), содержащую в качестве примесей диоксиды серы и углерода, закись азота, фреон-12 и хлороформ.^{42, 43} Результаты расчетов по приведенным уравнениям, позволяющим определить условия образования газовых гидратов, относительный коэффициент распределения и концентрацию примеси в гидрате, приведены в табл. 8.

Для рассматриваемых температур $P_s^s = 0.2566 \text{ кПа}$ при 263 К и $P_s^s = 0.6067 \text{ кПа}$ при 273 К. Для указанных газовых смесей при 273 К газовые гидраты не образуются, так как не выполняется условие (21), во всех остальных случаях образование гидратов возможно. С повышением температуры вероятность образования гидратов уменьшается. Причем в гидратах преимущественно будут содержаться именно примесные компоненты. В газовых гидратах в большей степени концентрируются те вещества, давление диссоциации которых при данной температуре минимально. Например, при 263 К давление диссоциации азота равно 11000, диоксида серы — 18.7 и хлороформа — 3.5 кПа. Кроме того, степень концентрирования в гидрате отдельной примеси, или относительный коэффициент распределения (относительно коэффициента распределения азота), существенно зависит от состава газовой смеси, температуры и давления. Это обусловлено перераспределением молекул газовой смеси между полостями гидрата в соответствии с коэффициентами Лэнгмюра, определяемыми характером ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Таким образом, газовые гидраты могут образовываться в условиях, при которых находятся техногенные примеси, в широком интервале изменения температур окружающей среды (средней климатической полосы). При этом в них преимущественно концентрируются типичные техногенные примеси.

VI. Заключение

Появление в очищаемых газах примесей в виде газовых гидратов может существенно повлиять на проведение процесса их глубокой очистки: уже на стадии гидратообразования понижается содержание воды в газовой смеси, а также изменяется ее состав за счет перераспределения компонентов смеси между твердой и газовой фазами.

Присутствие в газовой смеси компонентов с более низкими или более высокими значениями давления диссоциации, чем у основного очищаемого вещества, может существенно изменить условия образования гидратов, а в некоторых случаях и предотвратить их образование при проведении процесса очистки.

Таблица 8. Значения относительного коэффициента распределения и концентрация примеси в газовых гидратах.

Газ	P_i	P_i/P_s ,	$T = 263 \text{ K}$			$T = 273 \text{ K}$		
	кПа	%	Q_i , %	c_i , %	K_{il}	Q_i , %	c_i , %	K_{il}
Структура I; $P_s = 159 \text{ кПа}$								
			$P_W = 0.2446 \text{ кПа}$			$P_W = 0.6184 \text{ кПа}$		
N ₂	78	49.1	0.31	0.05	1	0.34	0.06	1
O ₂	21	13.2	0.11	0.02	1.32	0.12	0.02	1.30
CO ₂	15	9.44	1.0	0.17	16.7	1.08	0.19	16.5
N ₂ O	20	12.6	12.8	2.23	160	13.1	2.28	151
SO ₂	25	15.7	77.9	13.6	778	73.9	12.9	679
Структура I; $P_s = 219 \text{ кПа}$								
			$P_W = 0.2223 \text{ кПа}$			$P_W = 0.5675 \text{ кПа}$		
N ₂	78	35.6	0.18	0.03	1	0.21	0.04	1
O ₂	21	9.59	0.06	0.01	1.30	0.07	0.01	1.28
CO ₂	30	13.7	1.08	0.19	15.2	1.18	0.21	14.3
N ₂ O	40	18.3	12.9	2.26	137	13.3	2.31	121
SO ₂	50	22.8	81.0	14.1	686	77.9	13.6	567
Структура II; $P_s = 112.1 \text{ кПа}$								
			$P_W = 0.2435 \text{ кПа}$			$P_W = 0.6103 \text{ кПа}$		
N ₂	78	69.6	1.42	0.25	1	1.26	0.22	1
O ₂	21	18.7	0.44	0.08	1.17	0.39	0.07	1.14
CO ₂	0.1	0.09	0.01	0.002	6.90	0.01	0.002	6.80
CHCl ₃	2.0	1.78	22.6	3.98	623	20.0	3.52	642
CF ₂ Cl ₂	10	8.92	33.1	5.83	182	27.0	4.75	168
SO ₂	1.0	0.89	3.67	0.65	203	3.00	0.53	186
Структура II; $P_s = 122.1 \text{ кПа}$								
			$P_W = 0.2223 \text{ кПа}$			$P_W = 0.5675 \text{ кПа}$		
N ₂	78	63.9	1.13	0.20	1	1.07	0.19	1
O ₂	21	17.2	0.35	0.06	1.16	0.32	0.06	1.13
CO ₂	0.1	0.08	0.009	0.002	6.35	0.008	0.001	5.97
CHCl ₃	5.0	4.10	25.4	4.47	350	23.0	4.05	346
CF ₂ Cl ₂	15	12.3	34.5	6.07	159	28.0	4.93	136
SO ₂	3.0	2.45	7.65	1.35	177	6.00	1.06	151

Относительный коэффициент распределения для одних и тех же условий образования гидратов существенно зависит от соотношения компонентов газовой смеси и в ряде случаев очень сильно отличается от единицы. Следовательно, уже на стадии гидратообразования возможно существенное обеднение или обогащение основного вещества содержащимися в нем примесями. Отделяя газовые гидраты от газовой смеси, можно тем самым проводить дополнительную очистку основного вещества или воздушно-газовых смесей.

Существующие теоретические модели образования газовых гидратов позволяют рассчитывать с хорошей точностью давление диссоциации гидратообразующего газа, минимальное содержание воды, при котором еще возможно образование гидратов, а также коэффициенты распределения молекул газовой смеси в полостях газовых гидратов.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что газовые гидраты могут образовываться в условиях окружающей среды (в интервале значений температур для средней климатической полосы). При этом в них преимущественно аккумулируются вредные примеси, попадающие в атмосферу с техногенными выбросами. Концентрирование таких примесей представляет серьезную опасность для биологических объектов.

Таким образом, газовые гидраты, образующиеся в паровой фазе при глубокой очистке газов (фреонов, летучих неорганических гидридов и т.п.), как и взвешенные частицы субмикронных размеров, представляют новый класс приме-

сей в высокочистых веществах и необходимо учитывать их влияние на процессы глубокой очистки газов.

Литература

1. Б.А.Никитин. *Избранные труды*. Изд-во АН СССР, Москва, 1956
2. O.Yamamuro, H.J.Suga. *J. Therm. Anal.*, **35**, 2025 (1989)
3. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, М.Ю.Лаврентьев. *Теоретические модели клатратообразования*. Наука, Новосибирск, 1991
4. P.Englezos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1251 (1993)
5. С.Ш.Бык, Ю.Ф.Макагон, В.И.Фомина. *Газовые гидраты* (Под ред. С.Ш. Быка). Химия, Москва, 1980
6. С.Ш.Бык, В.И.Фомина. *Успехи химии*, **37**, 1097 (1968)
7. В.А.Истомин, В.С.Якушев. *Газовые гидраты в природных условиях*. Недра, Москва, 1992
8. Л.Ф.Смирнов. *Журн. прикл. химии*, (1), 138 (1992)
9. В.Ф.Лазукин, П.Г.Сенников, В.М.Степанов, В.Е.Шкрунин, С.В.Яньков. *Высокочистые вещества*, (1), 37 (1991)
10. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, С.И.Фадеев, Г.Н.Чехов. В кн. *Математические проблемы фазовых равновесий*. Наука, Новосибирск, 1983. С. 102
11. J.H. van der Waals. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 184 (1956)
12. R.M.Barrer, W.J.Stuart. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **242**, 172 (1957)
13. J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw. *Clathrate Solution, Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959)
14. P.M.Rodger. *J. Phys. Chem.*, **94**, 6080 (1990)

15. L.Lynggaard, J.H.Molerup. *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 199 (1991); *РЖХим*, 11 Б 3007 (1992)
16. Ю.А.Дядин, К.А.Удачин. В кн. *Природные и техногенные гидраты*. (Сб. науч. тр. ВНИИГАЗ) (Под ред. А.И.Грищенко, В.А.Истомина). Москва, 1990. С.9
17. V.R.Belosludov, M.Yu.Lavrentiev, Yu.A.Dyadin. *J. Inclusion Phenom.*, **8**, 56 (1990)
18. Y.P.Handa, J.C.Tse, D.D.Klug, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **94**, 623 (1991)
19. С.Ш.Бык, В.И.Фомина, А.Ф.Нароженко. *Газовая пром-сть*, (2), 35 (1971)
20. J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw. *Mol. Phys.*, **1**, 91 (1958)
21. В.А.Истомин. *Журн. физ. химии*, **61**, 1404 (1987)
22. W.R.Parrish, J.M.Prausnitz. *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **11**, 26 (1972)
23. I.Nagata, R.Kobayashi. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **5**, 344 (1966)
24. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1811 (1981)
25. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **86**, 455 (1982)
26. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3279 (1985)
27. G.D.Holder, V.T.John. *Fluid Phase Equilib.*, **14**, 353 (1983)
28. M. von Strackelberg, H.R.Muller. *Z. Elektrochem.*, **58**, 25 (1954)
29. P.M.Rodger. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6850 (1989)
30. R.M.Barrer, A.V.J. Edge. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **300**, 1 (1967)
31. *Справочник химика* (Под ред. Б.П.Никольского). Т. 1. Химия, Ленинград, 1966
32. В.М.Воротынцева, В.М. Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (6), 50 (1993)
33. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, Toulouse, 1996, P. 507
34. В.М.Воротынцева, В.М. Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (2), 38 (1994)
35. В.М.Воротынцева, В.М. Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (6), 84 (1994)
36. В.М.Воротынцева, В.М. Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (6), 89 (1994)
37. Р.Рид, Д.Праусниц, Т.Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Химия, Ленинград, 1982
38. Г.Г.Девятых, А.Д.Зорин. *Летучие неорганические гидриды особой чистоты*. Наука, Москва, 1974
39. В.В.Балабанов, В.М.Воротынцева, Е.А.Жданов, Н.Н.Михайлова, В.М.Степанов, А.Р.Фидельман, С.В.Янков. *Высокоочищенные вещества*, (6), 60 (1990)
40. Ю.Ш.Матрос, А.С.Носков. *Успехи химии*, **59**, 1700 (1990)
41. С.Ф.Тимашев. *Успехи химии*, **60**, 2292 (1991)
42. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*, Toulouse, 1996, P. 431
43. В.М.Воротынцева, В.М. Малышев. *Докл. РАН*, **351**, 256 (1996)

GAS HYDRATES, NOVEL CLASS OF IMPURITIES IN HIGH-PURIFIED GASES

V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev

Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences

49, Ul. Tropinina, 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)266-8666

The structural peculiarities of gas hydrates and conditions of their formation are considered. The analysis of current physico-chemical models of gas hydrate formation is carried out; algorithm of the calculation of their parameters that may influence the efficiency of gas purification is given. The calculated values of dissociation pressure and water vapour pressure above the surface of mixed gas hydrate in the mixture of volatile inorganic hydrides are present, as well as interphase distribution coefficients for the mixture components in the course of their formation. The appearance of the gas hydrate impurities in hydrides is shown to influence significantly the process of their refinement.

Bibliography — 43 references.

Received 26th November 1996