

Газовые гидраты: наноразмерные фазы в процессах разделения и очистки веществ методом кристаллизации

В.М.Воротынцев, В.М.Мальшев

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева
603950 Нижний Новгород, ул. Минина, 24, факс (831)436–0361

Рассмотрены структурные особенности наноразмерных фаз газовых гидратов. Проанализированы физико-химические модели образования таких фаз. Приведены математические модели глубокой очистки газов методом газогидратной кристаллизации и алгоритм расчета параметров, влияющих на эффективность очистки. Обсуждены методики расчета коэффициентов распределения компонентов смеси между фазами в процессе образования смешанных газовых гидратов.

Библиография — 109 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1013
II. Структуры газовых гидратов и физико-химические модели их образования	1014
III. Разделение газовых компонентов в процессе газогидратной кристаллизации	1017
IV. Глубокая очистка фторидов методом газогидратной кристаллизации	1028
V. Заключение	1031

I. Введение

Газовые гидраты — важнейшие технологические компоненты в газовой и нефтегазовой промышленности, образование которых может существенно изменить условия газо- и нефтедобычи, в частности привести к возникновению аварийных ситуаций. Вместе с тем представляет значительный интерес рассмотрение газовых гидратов как наноразмерных фаз при разделении и очистке газовых смесей, в том числе при добыче и транспортировке природного газа.¹ Изучение этих процессов поможет установить составы газовых смесей и условия, при которых можно избежать образования газовых гидратов и возникновения связанных с ним негативных ситуаций.

В настоящее время к чистоте используемых в производстве технологических газов предъявляют жесткие требова-

ния. Поэтому актуальны проблемы разработки новых и совершенствования известных способов очистки. Метод изоморфного соосаждения в виде газового гидрата,² названный газогидратной кристаллизацией,³ — один из перспективных способов разделения и очистки газовых смесей. Процесс газогидратной кристаллизации может протекать при температурах $\sim 0^\circ\text{C}$ и небольших давлениях. Он обеспечивает высокую эффективность, безопасность и экологичность стадий разделения и очистки газовых смесей при относительно низких энергозатратах по сравнению с традиционными методами.

В последние годы опубликовано несколько обзоров,^{3–6} в которых представлены исторические сведения и физико-химические данные по газовым гидратам. Кинетика образования, морфология, термодинамика и свойства газовых гидратов обсуждались на третьей (США, 1999 г.), четвертой (Япония 2002 г.), пятой (Норвегия, 2005 г) и шестой (Канада, 2008 г.) международных конференциях по газовым гидратам. На недавно прошедшей седьмой международной конференции по газовым гидратам (Великобритания, 2011 г.) было представлено 650 работ, что свидетельствует об интенсивном развитии этой тематики. Конечно, основное число сообщений посвящалось природным газовым гидратам, существенно меньше было работ по использованию газовых гидратов для разделения газовых компонентов.

Процесс разделения основан на различии составов и свойств твердой и жидкой (или газовой) фаз. В процессе газогидратной кристаллизации компоненты газовой смеси перераспределяются между газовой и твердой (газовым гидратом) фазами. Свойство газовых гидратов, позволяющее поддерживать различие составов равновесных газовой и твердой фаз, предложено характеризовать константой (коэф-

В.М.Воротынцев. Доктор химических наук, заведующий кафедрой физики и технологии материалов и компонентов электронной техники ННГТУ. Телефон: (831)436–0361, e-mail: vlad@vorotyn.nnov.ru

Область научных интересов: химия высокочистых летучих веществ и материалов электронной техники, физикохимия и технология неорганических материалов, физическая химия растворов.

В.М.Мальшев. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Телефон: (831)436–0361

Область научных интересов: физическая химия фазовых переходов в природных и техногенных системах, химия высокочистых веществ.

Дата поступления 20 июля 2010 г.

фициентом) распределения Бертло–Нерста и использовать для разделения и концентрирования благородных газов, а также компонентов природного газа.^{2,7}

Размеры элементарных ячеек кристаллического каркаса газового гидрата составляют 1–2 нм. Размер статистически значимого фазового образования (минимально 1000 элементарных ячеек) находится в интервале 15–20 нм, что позволяет говорить о газовых гидратах как о наноразмерной фазе в двухфазных методах разделения и глубокой очистки веществ. Представляют значительный интерес анализ состава таких фаз и оценка эффективности газогидратных методов глубокой очистки газов.³

В настоящем обзоре проанализированы современные физико-химические модели образования газовых гидратов и полученные на их основе алгоритмы расчета коэффициентов распределения компонентов газовой смеси между газовой и твердой фазами. Рассмотрены математические модели процессов разделения и глубокой очистки газов методами газогидратной кристаллизации, а также проведена оценка их эффективности на примере очистки гексафторида серы и тетрафторида углерода от примесей.

II. Структуры газовых гидратов и физико-химические модели их образования

1. Структуры газовых гидратов

Газовые гидраты — твердые кристаллические вещества переменного состава — относят к клатратным соединениям. Состав газовых гидратов описывается общей формулой $M \cdot n H_2O$, где M — молекула газа-гидратообразователя при строго определенных температуре и давлении, n — гидратное число, зависящее от природы гидратообразователя, давления и температуры.

Существуют индивидуальные, двойные и смешанные гидраты, в состав последних входят несколько газов. К настоящему времени известно более 150 веществ, способных образовывать газовые гидраты.⁸ Это свойство нашло практическое применение, например, в процессах концентрирования тяжелой воды и термокомпрессии газов,^{9–10} опреснения и разделения растворов солей,^{11–15} для контейнерной транспортировки природного газа и хранения газов в гидратном состоянии.^{6–18} Большинство газовых гидратов, известных к настоящему времени, образуют три типа кристаллических 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. Эти структуры включают пять фундаментальных видов полостей кристаллического каркаса.

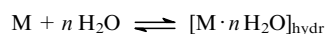
Результаты изучения газовых фаз высокого давления указывают на существование газовых гидратов с иными структурами.^{19–22} Так, в работе²² сообщено об открытии новой структуры гидрата аргона, а в статье²³ описан четвертый структурный тип газовых гидратов (пр. гр. $P4_2/mnm$), идентифицированный в результате нейтронографических исследований газогидратных фаз высокого давления в системах аргон–вода и тетрагидрофуран–вода. Основные характеристики кристаллических структур газовых гидратов рассмотрены в работах^{3,24}.

Экспериментально показано, что в больших полостях гидратов со структурами I и II могут разместиться по две молекулы азота.²⁵ Гидраты кубической структуры II с малыми молекулами-«гостями» устойчивее, чем гидраты со структурой I. Что касается гидратов с более крупными моле-

кулами (H_2S , Xe и др.), для которых размещение по две молекулы в одной полости затруднительно, то для них выгоднее кубическая структура I. Также установлено,²⁶ что в больших полостях структуры II могут располагаться по две молекулы таких газов, как кислород, азот, криптон и аргон.

2. Кинетика образования, роста и разложения газовых гидратов

Для использования газовых гидратов с целью разделения газовых смесей необходима полная информация не только о структуре гидратов, но и о механизме их формирования. Наиболее сложным является вопрос о кинетике гидратообразования. Это связано в первую очередь с тем, что гидрат по реакции



может образовываться в различных условиях.

Возможны три случая зародышеобразования и роста кристаллов газовых гидратов:

- на поверхности раздела вода(лед)/газ;
- в объеме свободного газа, насыщенного парами воды;
- в объеме газонасыщенной воды.

Механизм зародышеобразования газовых гидратов в каждом из этих случаев имеет свои характерные особенности.^{24, 27–32} Например, в работе²⁸ исследована морфология кристаллов гидрата и описаны факторы, влияющие на скорости их зародышеобразования и роста. Установлено, что скорость гидратообразования зависит от степени переохлаждения раствора, давления, температуры, фазового состояния воды, состава газа-гидратообразователя. Разработана³¹ модель гидратообразования с одним регулируемым параметром, которая основана на теории однородной кристаллизации и описывает рост кристалла гидрата как двухступенчатый процесс. Показано, что формирование гидратов не ограничено тонким слоем на поверхности раздела газ/вода, как предположено автором сообщения³³, а может также происходить и в объеме жидкой фазы. Модель формирования газового гидрата³⁴ позволяет учитывать эффекты теплопередачи. Модель нереагирующего сжимающегося ядра³⁵ описывает кинетику получения газового гидрата из льда. Предложен способ численного решения кинетических уравнений для этого случая. Для проверки такой модели были проведены эксперименты по получению газовых гидратов диоксида углерода и метана, подтвердившие ее применимость.

Ограниченные возможности наблюдения (наноразмеры частиц), влияние эффектов тепло- и массообмена, а также трудности выделения и точного определения количества образовавшегося гидрата осложняют получение достоверных экспериментальных данных о формировании и разложении газовых гидратов. Поэтому результаты определения давления диссоциации, параметров квадрупольных точек на фазовых диаграммах и составов газовых гидратов у разных авторов различаются.

Экспериментальные трудности можно преодолеть, используя методы молекулярного моделирования.³⁶

3. Модель идеального твердого клатрата

Для описания нестехиометрической природы клатратных кристаллов в работе³⁷ предложена модель идеальных растворов, в которой учитывается один тип полости и один тип

«гостя». Чтобы учесть специфику газовых гидратов (наличие больших и малых полостей в структурах I и II, кристаллическую решетку из молекул воды и т.д.), потребовалось значительно модифицировать применяемые уравнения. Такое модифицирование проведено в работе³⁸. Авторы публикации³⁹ сформулировали модель для клатратов с различными типами полостей и разными видами молекул-«гостей», которая получила название «модель идеального твердого клатрата».

Теория идеальных твердых клатратов основана на условии подобия процессов формирования гидрата и физической адсорбции и базируется на модели строения жидкости, построенной Леннард–Джонсом и Девонширом.⁴⁰

При построении модели «идеального твердого клатрата» были использованы следующие допущения:

— независимость собственных энергий молекул-«хозяев» от энергий молекул-«гостей»;

— неполярные молекулы-«гости» размещаются в полостях, каждая из которых не может содержать более одной молекулы;

— для описания молекулы-«гостя» в полости действительно классическая статистика;

— взаимодействие включенных молекул между собой пренебрежимо мало.

Из модели идеального клатрата следует, что химический потенциал молекул воды при равновесном распределении молекул-«гостей» в полостях газового гидрата имеет вид^{38, 39}

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

где μ_w^0 — химический потенциал пустой решетки гидрата, n_i — отношение числа полостей i -го типа в элементарной ячейке к числу образующих ее молекул воды, Q_i — доля заполненных газом полостей, которая определяется известной формулой изотермы адсорбции Ленгмюра

$$Q_i = \frac{C_i f_i}{1 + C_i f_i}. \quad (2)$$

Здесь C_i — коэффициент Ленгмюра i -го газа, зависящий от температуры и давления (последняя зависимость очень слабая), f_i — фугитивность молекул этого газа,⁴¹ которую с достаточной точностью можно вычислить по уравнению Редлиха–Квонга.⁴²

Используя уравнение (1), можно определить минимальное значение доли заполненных полостей, а с учетом уравнения (2) — минимальное давление i -го газа (давление диссоциации), необходимое для стабилизации гидрата при данной температуре.

Результаты исследований^{43–45} показали, что максимальное значение давления, при котором газовые гидраты могут находиться в стабильном состоянии, составляет 15 000–20 000 атм.

Давление насыщенного пара над поверхностью газового гидрата в случае термодинамического равновесия газового гидрата с парами воды определяется выражением³⁸

$$P_w = P_w^0 - \sum_i n_i \ln(1 + C_i f_i), \quad (3)$$

где P_w^0 — давление насыщенного пара над пустой клатратной решеткой, зависящее от температуры и типа структуры гидрата. Используя экспериментальные данные для наибо-

лее подробно исследованных гидратов метана (структура I) и пропана (структура II), авторы работы²⁷ показали, что в области температур 260–290 К зависимости $P_w^{0(I,II)}$ удовлетворительно (с расхождением $\sim 3.5\%$) описываются следующими трехчленными уравнениями:

$$\ln P_w^{0(I)} = -128.0009 + 22.0937 \ln T - \frac{193.6439}{T}, \quad (4a)$$

$$\ln P_w^{0(II)} = -111.0433 + 20.2241 \ln T - \frac{690.3979}{T}. \quad (4b)$$

Таким образом, если известны коэффициенты Ленгмюра, то по уравнениям (3) и (4) можно рассчитать давление (или фугитивность) диссоциации газового гидрата либо давление насыщенного пара воды над его поверхностью.

Допущения, принятые при построении модели идеальных клатратных растворов, аналогичны допущениям, используемым в моделях идеальных растворов. Соответственно, области применения моделей совпадают. Ими можно пользоваться либо при очень низких концентрациях примеси, когда взаимодействие «гость–гость» незначительно, либо когда взаимодействие растворенных молекул друг с другом очень мало. Очевидно, в клатратных системах первое условие не соблюдается. Молекулы-«гости» находятся достаточно близко друг к другу, и если энергия взаимодействия «гость–гость» значительна, то влияние «гостей» друг на друга весьма ощутимо. Следует отметить, что разрабатываются уточненные модели описания газовых гидратов, основанные на законах статистической термодинамики.^{24, 46–48}

4. Модель неидеального твердого клатрата

Можно уточнить термодинамическое описание газовых гидратов, заменив модель идеального раствора моделью регулярного раствора. Полученная таким образом модель названа «моделью регулярного твердого клатрата».

Попытка рассчитать статистическую сумму для клатрата с учетом взаимодействия молекул-«гостей» друг с другом предпринята авторами работы⁴⁹. Взаимодействие «гость–гость» рассматривалось как «добавка» к взаимодействию «гость–хозяин» путем включения в потенциальное поле «хозяина» ячейки потенциального поля молекул-«гостей», находящихся в центрах соседних полостей. В последующих работах^{50–53}, в отличие от публикации⁴⁹, взаимодействие «гость–гость» рассматривалось как равноправное с взаимодействием «гость–хозяин», а не как «добавка» к последнему. Считается, что в клатратных системах взаимодействие «гость–гость» наиболее слабое среди остальных, но, как показано в монографии⁵⁴, оно существенно влияет на стехиометрию клатратов и в меньшей степени — на их устойчивость. С учетом взаимодействия «гость–гость» можно описать различные фазовые переходы в системах.

Основные допущения термодинамической модели регулярного клатрата применительно к газовым гидратам следующие:²⁴

— в каждую полость может входить только одна молекула газа, часть полостей остается свободными; полости одного типа эквивалентны между собой в термодинамическом определении;

— молекулы, находящиеся в полостях, вращаются достаточно свободно; таким образом, движение центра масс

включенной молекулы и ее вращение как целого практически независимы;

— учитывается взаимодействие включенных молекул, находящихся в соседних полостях, причем это взаимодействие не влияет на случайный характер распределения молекул газа по полостям;

— свободная энергия гидрата аддитивно складывается из свободных энергий водного каркаса и включенных молекул.

Для определения химических потенциалов воды и молекул «гостей» в рамках данной модели используют выражения, аналогичные уравнениям (1) и (3), в которые вводят дополнительный член, учитывающий взаимодействие «гость–гость». Второе допущение позволяет описывать это взаимодействие коэффициентом, не зависящим от температуры. Константы Ленгмюра и химические потенциалы молекул воды, рассчитанные с использованием моделей идеального и регулярного твердого клатрата, существенно различаются.⁵⁵

Модель регулярного твердого клатрата получила развитие в работе⁵⁶. Было высказано предположение, что при расчете давления диссоциации газовых гидратов с учетом взаимодействия «гость–гость» последнее зависит от самих молекул «гостей». Авторы считали, что первичное воздействие «гостей» должно исказить решетку, хотя другие факторы, такие как полярность «гостей», также могут влиять на параметры решетки. Экспериментально обоснованные значения μ_w^0 для каждого газового гидрата изменяются в зависимости от природы «гостей» и возрастают с увеличением его молекулы. Использование справочных данных по характеристикам молекул каждого вещества при расчете давления диссоциации приводит к уменьшению ошибки.

Важно подчеркнуть, что при больших степенях заполнения полостей гидратного каркаса и близости для разных газов параметров, которые характеризуют взаимодействие «гость–гость» (например, при рассмотрении узких групп газовых смесей, таких как природный газ, гидриды, фториды и т.д.), вклады в формулах, описывающих взаимодействие включенных молекул, практически постоянны и не зависят от состава газовой фазы. В этом случае, как отмечено в работе²⁴, взаимодействие «гость–гость» формально можно включить в μ_w^0 . Именно по этой причине возможности практического использования модели идеального газового гидрата заметно расширяются.

В соответствии с методом потенциала ячейки,⁵⁷ потенциал взаимодействия молекул «гостей» и молекул «хозяев» в клатратных гидратах определяется аналитически. Метод позволяет находить параметры потенциального взаимодействия гидратов, для которых известны константы Ленгмюра. С его помощью рассчитаны данные для ряда структурных переходов в газовых гидратах, которые согласуются с экспериментальными значениями.

Несколько иной подход для расчета фазовых переходов в системе метан–вода предложен в работах^{58,59}. Расчет проводили исходя из модели межмолекулярных взаимодействий с использованием метода Монте-Карло. Подход является общим. Метод Монте-Карло использован для определения свойств твердой фазы, а свойства флюидных фаз были определены с привлечением термодинамической теории возмущений. Результаты показали, что с помощью такой простой молекулярной модели можно описать фазовую диаграмму системы метан–вода и получить качественное согласие с экспериментом. Моделирование методом Монте-Карло использовано также для оценки приближений в теории Ван дер Ваальса–Платтеу и некоторых ее расширений.

Авторами публикаций^{60–62} разработана простая термодинамическая модель для оценки растворимости чистого гидрата углеводорода (рассмотрены метан, этан, пропан) в чистой воде в равновесии с газовыми гидратами. Результаты расчетов на основе такой модели удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Предложена⁶³ термодинамическая модель, содержащая только два подгоночных параметра. Модель позволяет точно рассчитывать фазовое равновесие гидрат–вода–пар для газовых гидратов с одной молекулой-«гостем» при температурах < 300 К. Показано, что эта модель по сравнению с другими, описанными в литературе, дает меньшие отклонения от экспериментальных данных. Кроме того, найдено, что точность расчетов мало зависит от растворимости молекул-«гостей» в воде.

В работе⁶⁴ предложена математическая модель для оценки влияния температуры на равновесие в системе пар–твердая фаза. Расчеты в соответствии с этой моделью проще и дают более высокую точность, чем расчеты на основе уравнения состояния. Проведены численные расчеты процессов образования газогидратов в многокомпонентных смесях метана, этана, пропана, диоксида углерода и сероводорода.

Ниже подробно рассмотрена модель идеального газового гидрата. С ее помощью можно без дополнительного определения подгоночных параметров получить с достаточной точностью параметры газового гидрата.

5. Расчет коэффициентов Ленгмюра

Рассмотренные выше модели базируются на расчете коэффициентов Ленгмюра (см. уравнения (1) и (2)). Для их определения можно воспользоваться результатами работы⁶⁵, в которой предложена сферическая ячеечная модель. Заменяя средний радиус ячейки, образованной соседними молекулами в жидкости, на средний радиус полости (R_i), образованной молекулами воды, авторы статьи⁶⁵ вывели уравнение

$$C_i = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i} \exp\left(-\frac{W(r)}{kT}\right) r^2 dr, \quad (5)$$

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

Взаимодействие между молекулами газа в полостях гидрата, как было показано выше, можно не учитывать. Энергия взаимодействия газа и воды обычно определяется потенциалом Леннарда–Джонса. Могут быть использованы и другие потенциалы. Например, авторы работ^{66,67} предложили использовать сферический потенциал Кихары, так как, по их мнению, в этом случае можно лучше предсказывать равновесие гидратов, чем при использовании других потенциалов. Потенциал Кихары имеет вид

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

где $F(x)$ — потенциальная энергия взаимодействия на расстоянии x между молекулами воды и газа; ε — глубина потенциальной ямы; σ — расстояние между молекулярными центрами, для которых $F(x) = 0$; a — параметр, учитывающий протяженность молекулы. Сферически симметричный сглаженный потенциал $\langle W(r) \rangle$, полученный из ячеечной

модели, выражается через параметры потенциала Кихары следующим образом:

$$\langle W(r) \rangle = 2Z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(B^{10} + \frac{a}{R} B^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(B^4 + \frac{a}{R} B^5 \right) \right], \quad (7)$$

где Z — координационное число, R — радиус полости,

$$B^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-n} \right], \quad (8)$$

n принимает значения 4, 5, 10 и 11.

В работах ^{66–69} проведена дальнейшая модернизация модели для расчета констант Ленгмюра, что позволило более адекватно описывать экспериментальные данные.

Авторы статьи ⁶⁶ определили для каждой полости значения радиуса и координационного числа, которые позволяют использовать величину $\langle W(r) \rangle$ для аппроксимации потенциала взаимодействия в полости на всех расстояниях, где этот потенциал отрицательный или положительный, но небольшой по абсолютной величине. При этом координационное число эквивалентной сферической полости не обязательно равно действительному координационному числу полости.

Результаты расчетов давления диссоциации для ряда веществ, выполненные с использованием рассмотренной выше модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными. ^{68, 69}

Таким образом, с помощью системы уравнений (5), (7), (8) можно рассчитывать константы Ленгмюра, необходимые для определения условий существования газовых гидратов по уравнениям (1)–(3).

В работе ⁷⁰ приведены алгоритм и результаты расчета параметров газовых гидратов при разделении и глубокой очистке газов с использованием модели идеальных растворов и сферической ячеечной модели для определения констант Ленгмюра. С целью проверки правильности полученных результатов по упомянутым методикам были рассчитаны константы Ленгмюра для газовых гидратов аргона, криптона, ксенона и проведено их сравнение с экспериментальными значениями. ⁷¹ Показано хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента.

III. Разделение газовых компонентов в процессе газогидратной кристаллизации

Если гидратообразователем является не индивидуальный газ, а смесь газов $M_1, M_2, \dots, M_i$, то при соответствующих значениях давления и температуры возможно образование смешанных гидратов, состав которых изменяется при разложении. Простейший пример смешанных гидратов — двойные гидраты $M_1 + M_2$. Между газовым гидратом и газовой смесью происходит перераспределение компонентов. ³ Газовый гидрат (или газовая смесь) обогащается (либо обедняется) одним или несколькими компонентами за счет различия составов равновесных фаз — газовой и твердой (на безводной основе). ⁷⁰ Экспериментально этот эффект был установлен при разделении и концентрировании благородных газов ² и компонентов природного газа. ⁷ Давление диссоциации смешанного газового гидрата существенно зависит от состава газовой смеси и ее температуры. ^{72, 73} Присутствие в газовой смеси компонента с более низким значением давления диссоциации его газового гидрата обуславливает снижение давления диссоциации смешанного гидрата.

В последнее время данное свойство нашло практическое применение. ^{74–76} В работе ⁷⁴ отмечено, что клатратные гидраты перспективны для хранения и транспортировки различных газов. Показана ⁷⁵ возможность удаления хлоруглеводородов из воды с помощью гидратов, в качестве гидратообразователей могут быть использованы газы CO_2 , N_2 , CH_4 . Авторами работы ⁷⁶ определены границы стабильности гидрата $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии (или в отсутствие) тетрагидрофурана путем измерения фазового равновесия. На основании полученных результатов разработан процесс извлечения CO_2 из дымовых газов методом гидратного разделения газов, оказавшегося более эффективным по сравнению с существующими методами разделения. Запатентована ⁷⁷ установка для гидратного процесса извлечения гелия из природного газа. В работе ⁹ предложено выделять изотопы водорода при разделении тяжелой и обычной воды методом колонной газогидратной кристаллизации. Газовые гидраты могут быть использованы в качестве селективных неподвижных фаз в хроматографии. ⁷⁸

Газовые гидраты рассматриваются как новый класс примесей в высокочистых веществах. ^{3, 30} Особенно это относится к случаю образования двойных или смешанных газовых гидратов, когда в кристаллическую решетку газового гидрата могут быть включены и выступать в качестве примеси другие газы. ⁷⁹

В работах ^{72, 79–84} приведены результаты теоретического и экспериментального исследований разделения смесей и очистки газов методом газогидратной кристаллизации. Предложен алгоритм расчета коэффициента распределения для компонентов газовой смеси в процессе газогидратной кристаллизации, построенный с учетом известных параметров взаимодействия газовых гидратов и включенных (примесных) молекул.

1. Коэффициенты распределения молекул газовой смеси в полостях смешанных гидратов

При получении смешанных гидратов благородных газов и газа-гидратообразователя (чаще всего диоксида серы) определяют коэффициент фракционирования ²

$$K_f = \frac{d_p}{100 - d_p} \frac{100 - d_0}{d_0}, \quad (9)$$

где d_p и d_0 — соответственно доли (в %) основного компонента (диоксида серы) и распределяющегося вещества (одного из благородных газов), перешедшие в газовый гидрат. Коэффициент фракционирования устанавливают по экспериментальным данным, и его использование не позволяет оценивать перераспределение компонентов между газовым гидратом и газовой смесью расчетным путем, используя параметры взаимодействия газовых гидратов и включенных молекул.

Для характеристики распределения молекул в полостях газового гидрата в работах ^{30, 72} предложено использовать коэффициент распределения, который рассчитывается на основании данных о доле заполненных полостей в газовом гидрате и о составе газовой смеси. Он записывается следующим образом:

$$K_i = \frac{Q_i P_s}{p_i \sum_i Q_i}, \quad (10)$$

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 смеси, ΣQ_i — суммарная доля полостей, заполненных молекулами гидратообразователя.

Доля заполненных полостей j молекулами газа типа i определяется по уравнению

$$Q_{ij} = \frac{C_{ij}f_i}{1 + \sum_i C_{ij}f_i}, \quad (11)$$

где C_{ij} — коэффициенты Ленгмюра, рассчитанные с использованием сферической ячеечной модели для i -го газа в j -й полости;

$$f_i = p_i \varphi_i$$

— фугитивность i -го газа; p_i — его давление; φ_i — коэффициент фугитивности.⁷¹

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

$$Q_i = \sum_j n_j Q_{ij}. \quad (12)$$

Для характеристики перераспределения компонентов газовой смеси при образовании газовых гидратов был введен относительный коэффициент распределения^{30, 72}

$$K_{i1} = \frac{K_i}{K_1}, \quad (13)$$

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

Подставив в выражение (13) уравнение (10), получим

$$K_{i1} = \frac{Q_{i1}p_1}{Q_1p_i}. \quad (14)$$

По значению относительного коэффициента распределения можно оценить, будет ли газовый гидрат обогащен ($K_{i1} > 1$) или обеднен ($K_{i1} < 1$) примесями из очищаемого вещества. Из приведенных уравнений следует, что относительный коэффициент распределения существенно зависит от условий гидратообразования и концентрации примеси в газовой смеси.

Влияние на этот коэффициент условий образования гидратов и состава газовой смеси исследованы в работах^{72, 80–82}. Показано, что для одних и тех же условий значение K_{i1} существенно зависит от соотношения компонентов в газовой смеси и может сильно отличаться от единицы. Следовательно, уже на стадии гидратообразования возможно обеднение или обогащение основного вещества содержащимися в нем примесями. Отделив газовые гидраты от газовой смеси, можно проводить дополнительную очистку основного газообразного вещества или воздушно-газовых смесей.

В работе⁸¹ рассмотрено влияние условий гидратообразования и концентрации примеси в газовой смеси на значение относительного коэффициента распределения ряда примесей при формировании газовых гидратов в гексафториде серы. Интервалы содержания основных гидратообразующих примесей (c_i) в гексафториде серы представлены ниже.

Примесь	N ₂	CO ₂	SO ₂	O ₂
c_i , об. %	0.02–0.2	0.015–0.2	0.001–0.025	0.005–0.05

Рассмотрим трехкомпонентную газовую смесь SF₆–H₂O–примесь.⁸¹ Результаты расчета зависимостей коэффициента распределения от концентрации примеси, температуры и давления представлены на рис. 1–3. Так как для всех случаев парциальное давление воды много меньше парциального давления примеси в газовой смеси, то концентрация смеси H₂O + примесь практически равна концентрации примеси. Погрешность в расчете коэффициентов распределения, обусловленная неточностью параметров потенциала Кихары, не превышает 10% для диоксидов серы и углерода и 15% для кислорода и азота. Погрешность определяли методом вариации параметров потенциала, т.е. рассчитывали изменение коэффициента распределения при подстановке в уравнения (5), (6), (12) и (13) максимальных и минимальных значений параметров потенциала Кихары.⁸¹

Для более удобного анализа полученных зависимостей уравнение (11) преобразовано⁸¹ с учетом того, что для рассматриваемого интервала температур и для всех исследованных компонентов газовой смеси выполняются следующие соотношения между значениями констант Ленгмюра:

$$C_{i1} \ll 1; C_{11} \ll C_{i1}; C_{i1} \ll C_{i2}; C_{i2} \ll C_{12}. \quad (15)$$

Здесь в нижних индексах первое число 1 — основное вещество, i — примесь, вторые числа 1 и 2 означают соответственно малую и большую полость. С учетом этого условия, после преобразований уравнений (11), (12) и (14) уравнение для определения относительного коэффициента распределения примесей получено в виде

$$K_{21} = \frac{2\varphi_2 p_1 C_{12}}{1 + C_{12} \varphi_2 p_2}, \quad (16)$$

где φ_2 — коэффициент фугитивности примеси.

Из уравнения (16) следует, что относительный коэффициент распределения определяется величиной константы Ленгмюра примеси для малых полостей, а также значением парциального давления основного компонента и примеси и значением коэффициента фугитивности примеси. Это обусловлено тем, что молекулы гексафторида серы занимают практически все большие полости газового гидрата, как следует из соотношений (15), и на коэффициент распре-

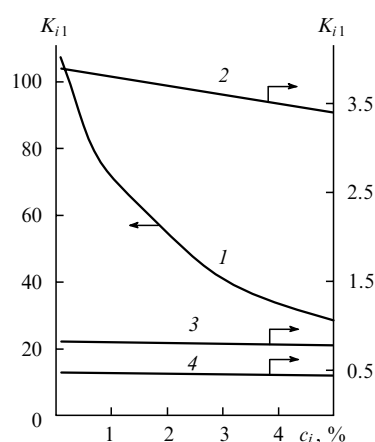


Рис. 1. Концентрационные зависимости относительных коэффициентов распределения примесей.⁸¹ Состав смеси: 99.5% SF₆ + 0.5% (H₂O + примесь); $P = 400$ кПа; $T = 273$ К; 1 — SO₂, 2 — CO₂, 3 — O₂, 4 — N₂.

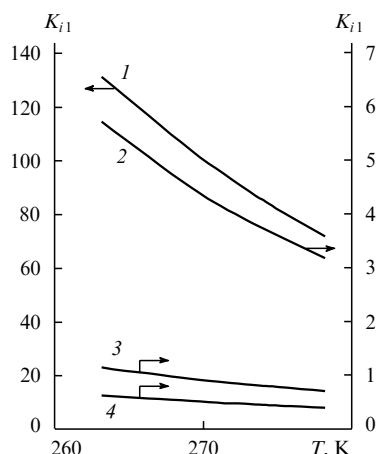


Рис. 2. Температурные зависимости относительных коэффициентов распределения примесей.⁸¹
Состав смеси: 99.5% SF_6 + 0.5% (H_2O + примесь); $P = 1000$ кПа; 1–4 — см. рис. 1.

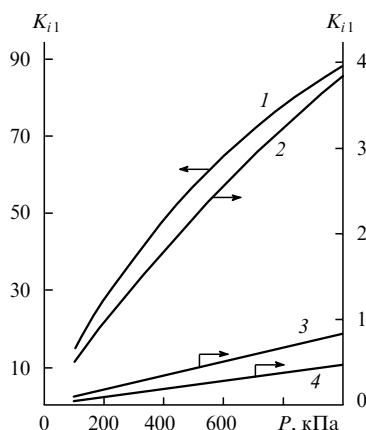


Рис. 3. Зависимости относительных коэффициентов распределения примесей от давления в системе.⁸¹
Состав смеси: 99.5% SF_6 + 0.5% (H_2O + примесь); $T = 273$ К; 1–4 — см. рис. 1.

деления влияет только доля заполнения молекулами примеси малых полостей.

Примеси в SF_6 можно разделить на три группы. В первую группу входят O_2 и N_2 , для них $K_{21} \ll 1$. Низкие значения относительного коэффициента распределения этих примесей обусловлены очень малой долей полостей гидрата, заполненных молекулами примеси, из-за низких значений коэффициента Ленгмюра для малой полости (значение C_{12} для азота и кислорода $\sim 10^{-4}$ кПа $^{-1}$). В этом случае $C_{12}\varphi_2p_2 \ll 1$ и уравнение (16) примет вид

$$K_{21} = 2\varphi_2p_1C_{12}. \quad (17)$$

Из уравнения (17) следует, что для указанных примесей изменение относительного коэффициента распределения с изменением концентрации примеси и суммарного давления газовой смеси определяется только коэффициентом фугитивности примеси и парциальным давлением основного ком-

понента. С ростом концентрации примеси величина p_1 уменьшается, что приводит к понижению относительного коэффициента распределения (см. рис. 1). С ростом суммарного давления газовой смеси парциальное давление гексафторида серы растет, и относительный коэффициент распределения монотонно увеличивается (см. рис. 3). Коэффициент фугитивности рассматриваемых примесей в обоих случаях практически не изменяется.

Зависимость относительного коэффициента распределения от температуры определяется, в соответствии с уравнением (17), в основном зависимостью от температуры коэффициента Ленгмюра примеси для малой полости. С повышением температуры коэффициент Ленгмюра уменьшается, происходит перераспределение газов в полостях гидрата. Доля заполненных примесями полостей уменьшается, а следовательно, уменьшается и относительный коэффициент распределения (см. рис. 2).

Во вторую группу примесей входит CO_2 , относительный коэффициент распределения которого близок к единице. Такое значение коэффициента распределения обусловлено более чем на порядок возросшим значением коэффициента Ленгмюра для малой полости ($C_{12} \approx 10^{-3}$ кПа $^{-1}$). Если концентрация диоксида углерода в газовой смеси мала, то $C_{12}\varphi_2p_2 \ll 1$, и для анализа зависимости относительного коэффициента распределения от параметров процесса вновь использовано уравнение (17). В этом случае, как и для первой группы примесей, изменение относительного коэффициента распределения с изменением концентрации примеси и давления газовой смеси определяется коэффициентом фугитивности диоксида углерода и парциальным давлением гексафторида серы (см. рис. 1 и 3). Значение коэффициента распределения диоксида углерода при низком давлении < 1 . С повышением давления смеси оно возрастает и становится > 1 . Такое поведение коэффициента распределения диоксида углерода обусловлено тем, что с ростом давления газовой смеси доля больших полостей, занятых молекулами гексафторида серы, практически не изменяется, а доля малых полостей, занимаемых молекулами диоксида углерода, возрастает пропорционально увеличению его парциального давления. При этом, как следует из уравнения (17), $K_{21} = 1$ при $p_1 = 1/2 \varphi_2 C_{12}$.

Температурная зависимость относительного коэффициента распределения диоксида углерода (см. рис. 2) определяется, как и для примесей первой группы, зависимостью от температуры коэффициента Ленгмюра в уравнении (17).

В третью группу примесей входит диоксид серы, значение относительного коэффициента распределения которого > 1 . Для анализа концентрационной зависимости относительного коэффициента распределения этой примеси использовали⁸¹ уравнение (16). С ростом концентрации диоксида серы в газовой смеси при постоянном давлении повышается его парциальное давление. При этом парциальное давление гексафторида серы снижается, что приводит к уменьшению относительного коэффициента распределения (см. рис. 1). С повышением давления газовой смеси парциальное давление гексафторида серы возрастает, а следовательно, увеличивается и коэффициент распределения (см. рис. 3).

Уменьшение относительного коэффициента распределения с повышением температуры (см. рис. 2) определяется, как и в предыдущих случаях, главным образом уменьшением коэффициента Ленгмюра в уравнении (16).

Рассмотрим четырехкомпонентную смесь SF_6 – H_2O –примесь 1–примесь 2 (см.⁸¹). Значения концентраций приме-

сей выбирали, исходя из их реальных значений в неочищенном газе.

Для четырехкомпонентной системы уравнение (16) приводится к виду

$$K_{21} = \frac{2\varphi_2 p_1 C_{12}}{1 + C_{12}f_2 + C_{13}f_3}, \quad (18)$$

где нижние индексы 1, 2, 3 соответственно относятся к основному веществу, первой примеси, второй примеси.

Из уравнения (18) видно, что если в составе газовой смеси присутствуют только компоненты с малыми значениями констант Ленгмюра (примеси первой и второй групп), то значениями произведений $C_{12}f_2 \ll 1$ и $C_{13}f_3 \ll 1$ можно пренебречь, и уравнение (18) примет вид уравнения (17). В этом случае присутствие других примесей не скажется на значении коэффициента распределения. Если же одной из примесей является диоксид серы, то уравнение (18) запишется следующим образом:

$$K_{21} = \frac{2\varphi_2 p_1 C_{12}}{1 + C_{13}f_3}. \quad (19)$$

Здесь индекс 3 относится к диоксиду серы. Значит, в случае присутствия в смеси диоксида серы необходимо учитывать его влияние при определении коэффициента распределения других примесей. Так, на изменение коэффициента распределения CO_2 влияет только присутствие молекул диоксида серы: при добавлении в газовую смесь диоксида серы относительный коэффициент распределения CO_2 , как следует из уравнения (19), уменьшается. С повышением температуры и понижением давления это влияние уменьшается. Аналогично изменяются коэффициенты распределения других примесей.

Следовательно, в практических расчетах процессов разделения компонентов газовой смеси при отрицательных температурах и высоких давлениях необходимо учитывать присутствие примесей с высокими значениями констант Ленгмюра.

Таким образом, в работе⁸¹ показано, что газовые гидраты в процессе очистки гексафторида серы будут обогащаться диоксидом серы ($K_{21} > 1$) и обедняться азотом и кислородом ($K_{21} < 1$). Коэффициент распределения диоксида углерода в зависимости от давления может принимать значения как < 1 (при низких давлениях), так и > 1 . Коэффициенты распределения остальных рассматриваемых примесей значительно отличаются от единицы.

В исследованиях^{3, 80} приведены результаты расчетов относительного коэффициента распределения для воздушной смеси, содержащей примеси диоксида серы и углерода, оксида азота(I), фреона-12 и хлороформа. Кроме того, в статье⁸⁰ представлены значения концентраций перечисленных выше примесей в газовом гидрате, рассчитанные следующим образом. Зная долю заполненных молекулами газовой смеси полостей и то, что в среднем на одну полость в гидрате со структурой I приходится 5.75, а в гидрате со структурой II — 5.67 молекул воды,³ мольную долю газа по отношению к воде можно определить из уравнений

$$c_i = \frac{Q_i}{5.75} \text{ для структуры I,} \quad (20)$$

$$c_i = \frac{Q_i}{5.65} \text{ для структуры II.}$$

Например, при 263 К в гидратах преимущественно будут содержаться примеси диоксида серы и хлороформа.

2. Экспериментальное определение коэффициентов распределения в системах газ–газовый гидрат

При отсутствии исходных данных для расчета значение коэффициента распределения можно получить из экспериментальных данных о равновесии в системах газ–газовый гидрат. Для этого в равновесном состоянии отделяют газовую фазу от твердой и определяют в каждой из них содержание гидратообразующих компонентов.⁷ Проведение такого эксперимента связано с трудностями разделения фаз. В работе⁷ состав фаз рассчитывали по равновесному балансу с учетом изменения давления и объема газовой фазы при образовании газовых гидратов. Однако этот метод можно использовать, если известны константы Ленгмюра исследуемых веществ.

В работах^{83, 84} предложена методика экспериментального определения коэффициента распределения компонентов газовой смеси при газогидратной кристаллизации. При использовании такой методики не требуется знания физико-химических свойств исследуемых газовых гидратов, трудоемкого выделения твердой фазы и определения состава газовой фазы в газовых гидратах, но необходимо простое лабораторное оборудование.

Коэффициент разделения (α) для бинарной газовой смеси, состоящей из основного и примесного компонентов, описывается известным выражением

$$\alpha = \left(\frac{c_h}{1 - c_h} \right) \left(\frac{c_g}{1 - c_g} \right)^{-1}, \quad (21)$$

где c_h — концентрация примесного компонента газовой смеси в газовом гидрате; c_g — концентрация примесного компонента газовой смеси в газовой фазе, находящейся в равновесии с газом в гидрате. В случае газогидратной кристаллизации

$$c_h = \frac{Q_i}{Q},$$

$$c_g = \frac{p_i}{P}.$$

и уравнение (21) принимает вид уравнения для относительного коэффициента распределения (14).

Выражение (21) позволяет найти коэффициент разделения непосредственно из экспериментальных данных о равновесии между газовой и газогидратной фазами. Изучение равновесных параметров газовых гидратов проводилось статическим методом в изотермических условиях. В этом случае концентрацию примесного компонента в газовой фазе можно определить аналитически. Для предотвращения изменения в составе равновесных фаз на анализ отбирали незначительное количество газовой фазы. Для установления равновесного значения концентрации примесного компонента в газовом гидрате использовали⁸³ уравнение материального баланса процесса газогидратной кристаллизации, протекающего при статических условиях, следующим образом. Смесь газов А + В в количестве N_0 молей находится в рассматриваемом объеме при начальном давлении P_0 и постоянной температуре T . Давление P_0 больше давления диссоциации газового гидрата любого из индивидуальных компонентов А и В при данной температуре T . В процессе газогидратной кристаллизации часть газовой смеси в количестве N_h молей переходит в газовый гидрат, а в газовой фазе остается N_g молей газа. Таким образом, материальный

баланс газогидратной кристаллизации по газовой фазе будет иметь следующий вид:

$$N_0 = N_h + N_g; \quad (22)$$

или для примесного компонента газовой смеси

$$n_0 = n_h + n_g, \quad (23)$$

где n_0, n_g — соответственно начальное и конечное количество примесного компонента в газовой смеси; n_h — количество примесного компонента в газовом гидрате.

Если начальная концентрация примесного компонента в газовой смеси равна c_0 , то его количество в газовой фазе в начальный момент времени можно определить так:

$$n_0 = N_0 c_0. \quad (24)$$

Количество газа, пошедшее на образование газового гидрата, можно найти, если известна доля газа (θ), перешедшего в газовый гидрат,

$$N_h = N_0 \theta. \quad (25)$$

Тогда количество примесного компонента в газовом гидрате будет равно

$$n_h = N_h c_h = N_0 c_h \theta. \quad (26)$$

Общее количество компонентов, оставшихся в газовой фазе, можно выразить следующим образом:

$$N_g = N_0 - N_h = N_0(1 - \theta). \quad (27)$$

С учетом выражений (25), (27) количество примесного компонента в газовой фазе будет равно

$$n_g = N_g c_g = c_g N_0(1 - \theta). \quad (28)$$

Таким образом, уравнение материального баланса для примесного компонента (23) с учетом выражений (24), (26) и (28) примет вид

$$N_0 c_0 = N_0 c_h \theta + N_0 c_g(1 - \theta). \quad (29)$$

Отсюда концентрация примесного компонента в газовом гидрате выразится следующим образом:

$$c_h = \frac{c_0 - c_g(1 - \theta)}{\theta}. \quad (30)$$

Подставив выражение (30) в уравнение (21), получим

$$\alpha = \left(\frac{1 - c_g}{c_g} \right) \left(\frac{\theta}{c_0 - (1 - \theta)c_g} - 1 \right)^{-1}. \quad (31)$$

Следовательно, зная концентрацию примесного компонента в исходной смеси, а также определив его концентрацию в газовой фазе, находящейся в равновесии с газовым гидратом, и долю газа, перешедшего в газовый гидрат, можно получить значение коэффициента разделения в системе газ–газовый гидрат.

Проверку предложенной методики определения коэффициента разделения проводили на системе SF_6 – CF_2Cl_2 .

Содержание CF_2Cl_2 в газовой смеси составляло 13.6 об.%. Выбор системы обусловлен тем, что газовые гидраты ее компонентов хорошо изучены и для них характерны невысокие значения давления диссоциации: для гидратов SF_6 и CF_2Cl_2 при 0°C оно составляет 86.5 и 34.7 кПа соответственно.⁷ Для изучения влияния условий проведения экспериментов на точность определения коэффициента разделения в работе⁸³ проводился процесс гидратообразования при температурах 272, 273 и 275 К в избытке воды (35, 100 и 150 мл). С этой же целью некоторые эксперименты проводили с использованием мешалки на стадии образования и роста газовых гидратов.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. Основным ее элементом является газогидратная ячейка объемом 330 мл. Горизонтальная цилиндрическая ячейка выполнена из нержавеющей стали со смотровым окном и наружным контуром охлаждения. Конструкция установки включает в себя систему точной регулировки количества подаваемого газа и отбираемой на анализ пробы, систему термостатирования, вакуумную систему и механизм для обновления поверхности раздела фаз (устройство для качания ячейки или мешалку). Линии подачи газовой смеси в ячейку и отбора пробы на анализ объединены для обеспечения минимального отбора пробы. Система термостатирования поддерживает температуру с помощью регулятора «Протерм-100» с точностью 0.1°C . Данная установка позволяет изучать процесс гидратообразования при давлении до 1000 кПа с точностью 2 кПа.

Экспериментальное определение коэффициентов разделения проводили следующим образом.⁸³ В ячейку вводили заданное количество воды и газовой смеси, устанавливали требуемую температуру. На предварительном этапе исследований получали определенное количество газового гидрата. Для этого газовую смесь в начальный момент времени выдерживали в ячейке при большом избыточном давлении P_0 . По мере образования смешанных газовых гидратов из газовой смеси давление в системе медленно понижалось до значения P_e . После установления постоянного давления равновесие достигалось путем длительного выдерживания газовых гидратов в постоянных условиях.^{2,7}

Указывается различное время выдерживания — от двух часов⁷ до нескольких суток.²⁴ Поэтому для определения

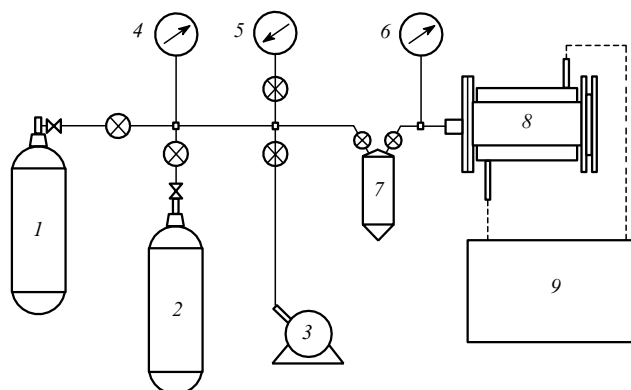


Рис. 4. Схема экспериментальной установки.⁸³

1 — баллон с гелием, 2 — баллон с газовой смесью, 3 — вакуумный насос, 4 — образцовый манометр, 5 — вакуумметр, 6 — мановакуумметр, 7 — баллон для отбора пробы, 8 — ячейка кристаллизатор, 9 — система термостатирования.

минимально допустимого времени установления равновесия проводили предварительные эксперименты с данной системой.⁸³ В результате была установлена зависимость коэффициента распределения CF_2Cl_2 между газовой и твердой фазами, рассчитанного по уравнению (31), от длительности выдерживания газовых гидратов. Полученная кривая представлена на рис. 5. Видно, что для достижения равновесия необходимо выдерживать газовые гидраты при постоянных условиях не менее 120 мин: об этом свидетельствует отсутствие зависимости коэффициента распределения от времени — выход кривой на плато при $t > 120$ мин.

По окончании экспериментов отбирали небольшое количество газовой смеси для проведения анализа. Концентрацию CF_2Cl_2 в пробе определяли в соответствии с методикой, изложенной в работе⁸⁵. Погрешность газохроматографического метода анализа не превышала 5%.

Значения коэффициента разделения для разных условий экспериментов вычисляли по формуле (31). При этом долю газа, перешедшего в газовый гидрат, определяли следующим образом:

$$\theta = \frac{P_0 - P_e}{P_e}, \quad (32)$$

где P_0 и P_e — соответственно начальное и конечное давление в системе. Погрешность определения коэффициента разделения по формуле (31) составляла 16%.

Результаты экспериментов хорошо согласуются с теоретическими исследованиями, проведенными в работе⁸¹.

С целью проверки экспериментальных данных был рассчитан относительный коэффициент распределения по формуле (14). Расчет выполнялся на основе теории идеального твердого клатрата, по методике, описанной в работах^{3, 80}. Для определения коэффициентов Ленгмюра использовали потенциал Кихары. Были приняты следующие параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия исследуемых веществ:

для SF_6

$$\frac{\varepsilon}{k} = 312 \text{ K}, \sigma = 3.77 \text{ \AA}, a = 0.4 \text{ \AA};$$

для CF_2Cl_2

$$\frac{\varepsilon}{k} = 419.1 \text{ K}, \sigma = 3.70 \text{ \AA}, a = 0.36 \text{ \AA}.$$

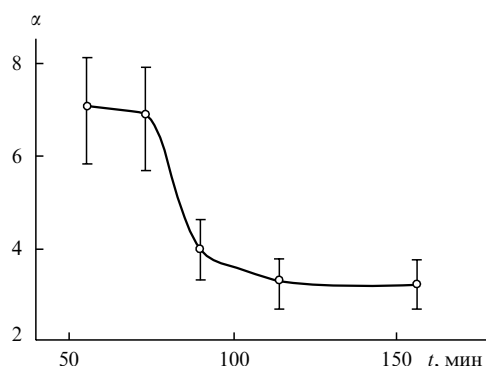


Рис. 5. Зависимость коэффициента разделения от времени выдерживания газовых гидратов при постоянных условиях: $T = 273 \text{ K}$, $P_0 = 2.5 \text{ атм}$, $K_{i1} = 2.63$ (основное вещество — SF_6 , примесь — CF_2Cl_2).⁸³

Таблица 1. Результаты определения коэффициентов α и K_{i1} при различном количестве воды в системе ($P_0 = 250 \text{ кПа}$, $T = 273 \text{ K}$, $c_0 = 13.6 \text{ об.}\%$).⁸³

Объем воды, мл	c_g , об.%	c_h , об.%	P_e , атм	θ	α (см. ^a)
35	7.1	15.8	0.79	0.69	2.48
100 ^b	6.5	16.3	0.83	0.67	2.81
100	6.5	16.4	0.84	0.66	2.86
150	6.6	16.3	0.83	0.67	2.78

Примечание. Во всех случаях расчет по формуле (14) показал, что $K_{i1} = 2.63$. ^a Расчет по формуле (31). ^b Эксперимент проводился при перемешивании.

Таблица 2. Результаты определения коэффициентов α и K_{i1} при различной температуре ($P_0 = 250 \text{ кПа}$, $c_0 = 13.6 \text{ об.}\%$).⁸³

T, K	c_g , об.%	c_h , об.%	P_e , атм	θ	α (см. ^a)	K_{i1} (см. ^a)
272	6.0	16.0	0.73	0.71	2.96	2.62
273	7.1	15.8	0.79	0.69	2.48	2.63
275	8.2	17.3	1.16	0.54	2.34	2.66

^a Расчет по формуле (31). ^b Расчет по формуле (14).

Они были получены на основании значений давления диссоциации соответствующих газовых гидратов по методике, рассмотренной в работе⁸⁶. Результаты расчета относительного коэффициента распределения приведены в табл. 1, 2. Видно, что отличие значений коэффициентов α и K_{i1} составляет 13%, это не превышает погрешности предложенной методики. Точность определения коэффициента разделения из экспериментальных данных, не зависит от количества воды в системе и температуры проведения газогидратной кристаллизации. Использование мешалки также не влияет на точность полученных значений, а лишь приводит к ускорению достижения равновесия в системе.

Таким образом, разработанная методика⁸⁶ позволяет найти значения коэффициента распределения в системе газ – газовый гидрат с удовлетворительной для практических расчетов точностью.

3. Определение параметров межмолекулярного взаимодействия в газовом гидрате

Для теоретических расчетов условий гидратообразования необходимо знать параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул газа («гостя»), включенных в полость газового гидрата, с молекулами воды («хозяина»), образующими кристаллический каркас.³ Параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия типа «гость – хозяин» могут быть найдены с использованием правила Лоренца – Бертло по соответствующим параметрам для индивидуальных веществ (взаимодействие типа «гость – гость»). Однако подобная информация для многих газов-гидратообразователей отсутствует или противоречива. Кроме того, как показано в работе⁸⁶, при использовании параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия, определенных по данным о вязкости или второму вириальному коэффициенту в уравнении состояния, представленном в виде полинома по обратным степеням объема, необходимо

проводить их корректировку с учетом свойств соответствующих газовых гидратов. Они уточняются путем сравнения результатов расчета давления диссоциации, состава гидратной и газовой фаз с экспериментальными данными.

Авторами работы⁸⁷ предложена схема расчета параметров потенциала Кихары для метана и этана по экспериментальным данным гидратообразования. В соответствии с этой схемой, значения параметров рассматривают в качестве подгоночных. Расчеты фазового равновесия, выполненные с использованием найденных значений параметров потенциала Кихары, показывают переход от структуры I к структуре II в смесях гидратов, что соответствует экспериментальным данным.

В работе⁵⁷ применен математический метод, в котором потенциал взаимодействия между молекулами-«гостями» и молекулами-«хозяевами» в клатратных гидратах определяется аналитически. Метод позволяет находить параметры потенциального взаимодействия гидратов, для которых рассчитаны константы Ленгмюра.

В исследовании⁸⁸ для определения параметров межмолекулярного взаимодействия типа «гость–гость» методом регрессионного анализа предложено использовать экспериментальные данные о коэффициенте распределения исследуемого газа в смеси с хорошо изученным компонентом при газогидратной кристаллизации. Используя экспериментальные данные, в рамках теории идеального клатрата рассчитывают параметры межмолекулярного взаимодействия типа «гость–хозяин», с помощью которых можно определить параметры взаимодействия типа «гость–гость». На основе последних рассчитывают коэффициенты распределения при различных условиях проведения газогидратной кристаллизации. Показано, что эти коэффициенты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Относительный коэффициент распределения определяется из уравнений (5), (11) и (14). Для получения радиальной функции в уравнении (5) могут быть использованы потенциалы взаимодействия типа потенциала Леннард–Джонса или Кихары.

Выражение потенциальной функции $\langle W_i(r) \rangle$ через параметры потенциала Леннард–Джонса 12–6 имеет вид

$$\langle W_i(r) \rangle = 2 Z \varepsilon \left(\frac{\sigma^{12} \delta^{10}}{R^{11} r} - \frac{\sigma^6 \delta^4}{R^5} \right), \quad (33)$$

где Z — координационное число, R — радиус полости;

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} \right)^{-N} \right], \quad (34)$$

N принимает значения 10 и 4.

Результаты расчета давления диссоциации газовых гидратов с использованием потенциала Леннард–Джонса 12–6 хорошо согласуются с экспериментальными данными для молекул моноатомных газов и малых сферических молекул (например, CH_4). Для стержнеобразных молекул (например, N_2 , O_2 , N_2O , CO_2 и пр.) лучшие результаты дает использование квазисферического потенциала Кихары (6). Этот потенциал учитывает влияние длины молекул, их формы и симметрии на энергию взаимодействия.

Радиальная функция $\langle W_i(r) \rangle$, выраженная через параметры потенциала Кихары, определяется уравнениями (7) и (8).

Для определения параметров ε и σ взаимодействия молекул i -го компонента газовой смеси с молекулами воды,

присутствующих в выражениях (6), (33), применяется правило Лоренца – Бертло:

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_w \varepsilon_{gi}}, \quad (35)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_w + \sigma_{gi}}{2},$$

где $\sigma_w = 3.564 \text{ \AA}$, $\varepsilon_w/k = 102.1 \text{ K}$ — параметры межмолекулярного взаимодействия для молекул воды;⁶⁹ σ_{gi} , ε_{gi} — то же для чистого i -го компонента газовой смеси (взаимодействие «гость–гость»).

Задав комбинации параметров σ_{gi} и ε_{gi} потенциала взаимодействия исследуемого вещества в уравнениях (35) и решив цепочку уравнений (7), (8) или (33), (34), (5), (11), (14), можно подобрать значения параметров, которые позволят получить относительный коэффициент распределения, совпадающий с его известными значениями для различных условий. Таким образом, имея экспериментально определенный коэффициент распределения исследуемого вещества в смеси с хорошо изученным компонентом, можно найти параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия для чистого вещества.

В работе⁸⁸ рассчитаны параметры потенциала взаимодействия σ_{gi} , ε_{gi} на примере системы $\text{SF}_6 - \text{CCl}_2\text{F}_2$. Молекулы SF_6 и CF_2Cl_2 имеют сферическую форму, дифтордихлорметан обладает малым дипольным моментом (0.55 Д), а молекула гексафторида серы неполярна, поэтому рассматриваемая система с удовлетворительной точностью может быть описана потенциалом взаимодействия Леннард–Джонса. Указанная система была выбрана с учетом того, что газовые гидраты SF_6 и CF_2Cl_2 хорошо изучены и имеется подробная информация об их давлении диссоциации и коэффициентах распределения.

Рассмотрим первый вариант, когда исследуемым веществом является основной компонент смеси — гексафторид серы. Необходимые значения параметров потенциала Леннард–Джонса σ_{g1} , ε_{g1} предварительно были получены методом регрессионного анализа из данных о составе гидрата и давлении диссоциации по методике, предложенной в работе⁸⁶,

для CF_2Cl_2

$$\frac{\varepsilon_{g1}}{k} = 335.5 \text{ K}, \quad \sigma_{g1} = 4.06 \text{ \AA};$$

для SF_6

$$\frac{\varepsilon_{g1}}{k} = 261.0 \text{ K}, \quad \sigma_{g1} = 4.28 \text{ \AA}.$$

Для рассматриваемой системы в работе⁸⁹ приведены экспериментальные значения равновесного коэффициента распределения с отклонением 10% от его расчетного значения. При этом точность измерения температуры составляла 0.1 К. Коэффициент распределения компонентов газовой смеси с равновесным содержанием CF_2Cl_2 6 об.% рассчитывали по формуле (14) с использованием приведенных выше значений параметров потенциала Леннард–Джонса. Давление газовой смеси принимали равным давлению диссоциации газового гидрата $\text{SF}_6 - \text{CF}_2\text{Cl}_2$, которое составляло 72.2, 117.5 и 198.5 кПа для температуры 273.1, 275.1 и 277.1 К соответственно. Экспериментальные и рассчитанные значения равновесного коэффициента распределения представлены в табл. 3.

Таблица 3. Равновесные (K), экспериментальные (K') и рассчитанные (K'') значения коэффициента распределения при разных температурах.⁸⁸

T, K	K	K'	K''	Отклонение K'' от K' , %
273.1	2.24	2.41	2.42	0.4
275.1	2.32	2.53	2.50	1.2
277.1	2.45	2.60	2.62	0.8

Путем решения системы уравнений (5), (11), (14), (34) относительно σ_{g1} и ε_{g1} для SF_6 были определены параметры, при которых отклонения расчетных значений коэффициента распределения от экспериментальных минимальны для всех рассматриваемых температур (см. табл. 3). В результате такого решения были найдены параметры $\varepsilon_{g1}/k = 258.34 K$ и $\sigma_{g1} = 4.28 \text{ \AA}$, а также соответствующие им рассчитанные значения коэффициентов распределения (см. табл. 3). Видно, что коэффициенты распределения, рассчитанные с использованием этих данных, согласуются с экспериментальными значениями.

Применимость полученных значений σ_{g1} и ε_{g1} в расчетах условий образования газовых гидратов оценивали путем сравнения рассчитанных и экспериментальных значений давления диссоциации газовых гидратов. Давление диссоциации определяли в рамках теории идеального твердого клатрата с использованием параметров потенциала Леннард–Джонса, полученных из данных о коэффициенте распределения. Результаты приведены в табл. 4. Видно, что рассчитанные значения давления диссоциации удовлетворительно согласуются с литературными данными.

Таблица 4. Давление диссоциации газового гидрата SF_6 .⁸⁸

T, K	P' , кПа	P'' , кПа	Отклонение P'' от P' , %
273.15	86.5	84.5	2.3
275.15	136	138.5	1.8
277.15	200	236.5	18.3

Примечание. Приняты следующие обозначения: P' — литературные данные, P'' — результаты расчета.

Для второго варианта, когда исследуемым веществом является компонент смеси с низкой концентрацией — CF_2Cl_2 , — получены аналогичные результаты.⁸⁸ Следовательно, исследуемым компонентом при проведении эксперимента может быть как основной, так и примесный компонент.

Полученные значения параметров потенциала Леннард–Джонса для индивидуальных веществ SF_6 и CF_2Cl_2 , образующих газовые гидраты кубической структуры II, хорошо согласуются с результатами исследований^{90–92}, в которых установлена зависимость структуры клатратных гидратов от параметров потенциалов взаимодействия «гость–хозяин» (ε/k , σ) и «гость–гость» (ε_{gi}/k , σ_{gi}).

Таким образом, экспериментальные данные по коэффициентам распределения компонентов газовой смеси при газогидратной кристаллизации могут быть использованы для определения параметров межмолекулярного взаимодействия методом регрессионного анализа.

4. Газогидратная кристаллизация при постоянном давлении и направленная кристаллизация

В работах^{85,93–98} рассмотрено применение метода газогидратной кристаллизации для глубокой очистки веществ в динамическом режиме, т.е. в режиме образования газовых гидратов, когда кристаллизация основного компонента происходит медленно. В таком случае выпадают крупные кристаллы, в которых концентрация примеси (распределяющегося вещества) изменяется от центра к периферии. При этом каждый слой кристалла в период его роста находится в равновесии с газовой фазой.

Эффективность данного метода характеризуется коэффициентом разделения⁹⁹

$$\alpha = \frac{y}{1-y} \left(\frac{x}{1-x} \right)^{-1}, \quad (36)$$

где y — концентрация примеси в газовой смеси, содержащейся в гидрате; x — концентрация примеси в газовой смеси, находящейся в равновесии с газовой смесью в гидрате.

Концентрация молекул i -го газа в газовой смеси, содержащейся в газовом гидрате, определяется отношением

$$y_i = \frac{Q_i}{Q},$$

где $Q_i = \sum n_j Q_{ji}$ — доля полостей газового гидрата, заполненных молекулами газа типа i ; n_j — доля полостей типа j в газовом гидрате; Q_{ji} — доля полостей типа j , заполненных молекулами газа типа i ; $Q = \sum Q_i$ — суммарная доля заполненных полостей газового гидрата.

Концентрация молекул типа i в газовой смеси, которая находится в равновесии с газовой смесью в гидрате, определяется как

$$x_i = \frac{p_i}{P_0},$$

где p_i — парциальное давление i -го газа, P_0 — суммарное давление газовой смеси.

С учетом этого формула для коэффициента разделения будет иметь вид

$$\alpha = \frac{Q_i}{Q - Q_i} \left(\frac{p_i}{P_0 - p_i} \right)^{-1}. \quad (37)$$

После преобразования выражение (36) принимает вид уравнения для относительного коэффициента распределения (14).

Таким образом, при практических расчетах процесса разделения смесей методом газогидратной кристаллизации коэффициент разделения α можно найти по уравнению (14).

В работах^{85,93,97} рассмотрены два варианта организации процесса газогидратной кристаллизации: при постоянном давлении и аналог процесса направленной кристаллизации.

Схема процесса для первого варианта представлена на рис. 6. Смесь газов M_1 и M_2 в количестве N_0 молей находится в рассматриваемом объеме и имеет давление P_s , которое больше давления диссоциации при данной температуре. При давлении паров воды p_w (принимается $p_w = \text{const}$), равном давлению насыщенного пара, обеспечивается устойчивое образование в нем газовых гидратов. За время dt в образующиеся газовые гидраты переходит mdN' молей воды

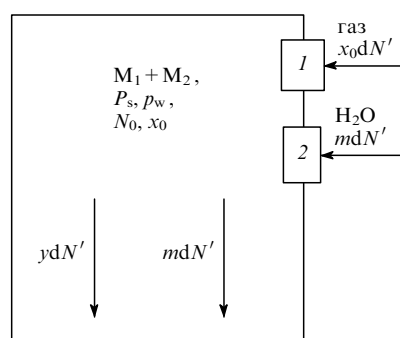


Рис. 6. Схема процесса разделения смесей методом газогидратной кристаллизации при постоянном давлении. 1, 2 — системы ввода газа и водяного пара; параметры процесса см. в тексте.

(m — число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа в структуре газового гидрата). Давление газовой смеси и паров воды поддерживаются постоянными за счет дополнительного ввода в объем смеси с исходной концентрацией компонентов и необходимого количества воды. При этом часть газовой смеси связывается в гидрат, а оставшаяся смесь отбирается в виде готового (очищенного) продукта по завершении процесса.⁸⁵

Концентрация примеси в газе принималась одинаковой во всем рассматриваемом объеме.

Уравнение материального баланса для примесного компонента имеет вид

$$d(N_0x) = y dN' + x_0 dN', \quad (38)$$

где N_0 — начальное количество газовой смеси, находящейся в рассматриваемом объеме, в молях; x_0 — начальная концентрация примеси в газовой смеси, в мольных долях; N' — количество газовой смеси, перешедшей в газовый гидрат, в молях.

С учетом выражения (36) уравнение материального баланса (38) принимает вид

$$N_0 dx = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} dN' + x_0 dN'. \quad (39)$$

При решении этого уравнения методом разделения переменных с начальным условием $x = x_0$ при $N' = 0$ получена зависимость концентрации примеси в газовой фазе от доли газа, отобранного с газовыми гидратами, т.е. от доли закристаллизованного вещества,

$$\frac{N'}{N_0} = -\frac{\alpha}{A^2} \ln \left[\frac{Ax - x_0}{x_0(A - 1)} \right] + \frac{\alpha - 1}{A} (x_0 - x), \quad (40)$$

где

$$A = \alpha - (\alpha - 1)x_0.$$

Если доля закристаллизованного вещества равна

$$\theta = \frac{N'}{N' + N_0} = \frac{N'/N_0}{1 + N'/N_0}, \quad (41)$$

то путем совместного решения уравнений (40) и (41) можно определить концентрацию примеси в рассматриваемом

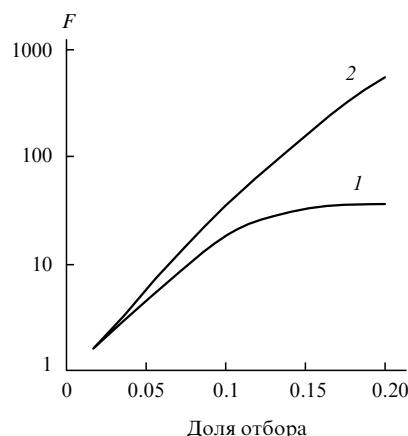


Рис. 7. Зависимости фактора разделения смеси $\text{SF}_6\text{--SO}_2$ от доли отбора при первом (1) и втором (2) вариантах организации процесса газогидратной кристаллизации.⁸⁵ Концентрация примеси 1 мол.%, $P_0 = 300$ кПа, $T = 273$ К.

объеме и фактор разделения $F = x_0/x$ для данной доли закристаллизованного вещества (рис. 7). При этом необходимо добавить в рабочий объем $M = mN'$ молей воды ($m = 5.75/Q$ — для структуры I и $m = 5.67/Q$ — для структуры II (см.³); m — число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа в структуре газового гидрата). Кроме того, из уравнения (40) следует, что предельно достижимая концентрация примеси в объеме, соответствующая максимальному фактору разделения $F = A$, составляет x_0/A .

При втором варианте организации процесса — направленной газогидратной кристаллизации — давление газовой смеси в объеме постоянно понижается за счет образования газовых гидратов, дополнительного ввода газовой смеси не происходит, а отбор готового продукта осуществляется по завершении процесса.^{85, 93, 97} При этом концентрация примеси в газе одинакова во всем рассматриваемом объеме, в каждый момент времени она связана с концентрацией примеси в газовой смеси, содержащейся в гидрате, и описывается уравнением (36). Рассматриваемый вариант организации процесса аналогичен методу направленной кристаллизации из расплава.

Уравнение материального баланса для этого варианта

$$d(N''x) = y dN'', \quad (42)$$

где N'' — количество газовой смеси, содержащейся в рассматриваемом объеме при втором варианте организации процесса газогидратной кристаллизации, в молях.

С учетом выражения (36) оно принимает вид

$$N'' dx = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} dN''. \quad (43)$$

При решении данного уравнения методом разделения переменных с начальным условием $x = x_0$ при $N'' = 0$ получена зависимость концентрации примеси в газовой фазе от доли закристаллизованного вещества

$$\left(\frac{N''}{N_0} \right)^{\alpha-1} = \frac{x}{x_0} \left(\frac{1-x_0}{1-x} \right)^\alpha. \quad (44)$$

При этом доля закристаллизовавшегося вещества

$$\frac{N_0 - N''}{N_0} = 1 - \frac{N''}{N_0}. \quad (45)$$

Путем совместного решения уравнений (44) и (45) можно определить концентрацию примеси в рассматриваемом объеме для данной доли закристаллизовавшегося вещества (см. рис. 7).

Экспериментальная проверка предложенных математических моделей для расчета фактора разделения проведена для системы гексафторид серы – примесь фреона-12 (коэффициент разделения $\alpha = 3.0$ при $T = 273$ К и $P_0 = 250$ кПа) для двух рассмотренных выше вариантов организации процесса газогидратной кристаллизации.⁸⁵ В исходной газовой смеси содержалось 3.5 мол.% примеси.

Фреон-12 в воде не растворяется, а растворимость SF_6 незначительна ($14.7 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$), поэтому эффектом разделения компонентов вследствие растворения в воде пренебрегали.

Использовали схему экспериментальной установки (рис. 8), которая состоит из трех основных узлов: ячейки-кристаллизатора, системы термостатирования и системы напуска газа. Основной узел — изготовленная из стекла термостатированная ячейка-кристаллизатор объемом 350 мл, на три четверти заполненная дистиллированной водой. По внешней рубашке ячейки циркулирует охлаждающая жидкость. Контроль давления в ячейке осуществляется мановакуумметром. Ввод и вывод исследуемой смеси производился через систему напуска газа, позволяющую вакуумировать реактор, вводить в него исследуемую газовую смесь и отбирать пробу для анализа на любом этапе эксперимента. В качестве охлаждающей жидкости в системе термостатирования применяли смесь этиленгликоля (30%) и воды (70%). Используемая система термостатирования поддерживала температуру в кристаллизаторе в интервале $0-20^\circ\text{C}$ с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Экспериментальная установка позволяла исследовать процессы гидратообразования при давлениях до 300 кПа с точностью ± 5 кПа.

При проведении процесса газогидратной кристаллизации с постоянным давлением (P_0) в ячейке поддерживалось давление 245–250 кПа. При уменьшении давления в ячейке по мере связывания газа в газовый гидрат на $\Delta P = 5$ кПа в

нее добавляли исследуемую смесь, и давление вновь принимало исходное значение. Указанную процедуру повторяли несколько раз; долю отбора определяли из уравнения

$$\theta = \frac{\sum \Delta P}{P_0 + \sum \Delta P}. \quad (46)$$

Отбор очищенного вещества производили по достижении необходимого значения θ .

При втором варианте эксперимента начальное давление в ячейке устанавливали равным $P_0 = 250$ кПа. По мере связывания газа в газовый гидрат давление в ячейке понижалось до P_k . Долю отбора в этом случае определяли из уравнения

$$\theta = \frac{P_0 - P_k}{P_0}. \quad (47)$$

По достижении необходимого значения θ пробу отбирали в заранее подготовленный баллон. Отобранную пробу разбавляли гелием и анализировали.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 9 и 10. Видно, что с ростом доли отбора фактор раз-

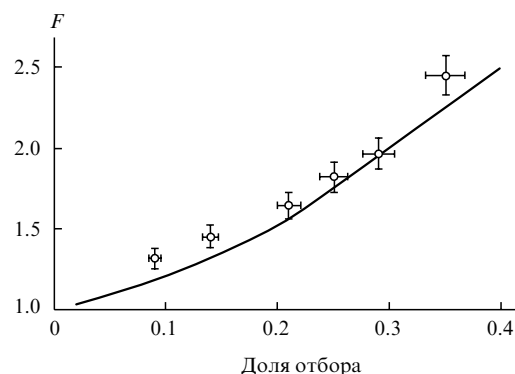


Рис. 9. Зависимость фактора разделения смеси $\text{SF}_6-\text{CF}_2\text{Cl}_2$ от доли отбора при постоянном давлении.⁸⁵ Концентрация примеси 3.5 мол.%, $P_0 = 250$ кПа, $T = 273$ К. Здесь и на рис. 10 точки — эксперимент, кривая — расчет с использованием уравнений (40), (41) и (44), (45).

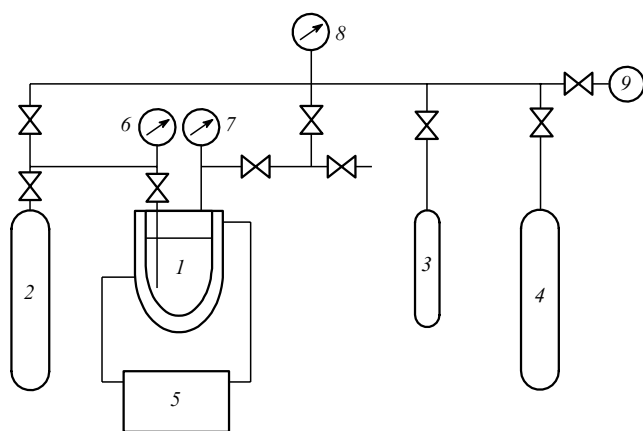


Рис. 8. Схема экспериментальной установки.⁸⁵ 1 — ячейка-кристаллизатор, 2 — баллон с исходной газовой смесью, 3 — баллон для отбора пробы, 4 — баллон с гелием, 5 — система термостатирования, 6–8 — мановакуумметры, 9 — вакуумный насос.

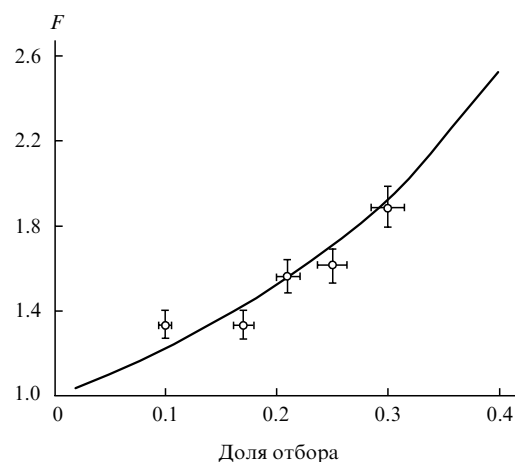


Рис. 10. Зависимость фактора разделения смеси $\text{SF}_6-\text{CF}_2\text{Cl}_2$ от доли отбора при направленной кристаллизации.⁸⁵ Концентрация примеси 3.5 мол.%, $T = 273$ К, $P_0 = 250$ кПа.

ления смеси увеличивается и наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями, полученными с использованием уравнений (40), (41) и (44), (45).

На основании проведенного выше анализа можно заключить, что разработанная математическая модель хорошо описывает экспериментальные данные и может быть использована для практических расчетов фактора разделения газовых смесей методом газогидратной кристаллизации.

5. Непрерывная газогидратная кристаллизация

Выше был рассмотрен вариант газогидратной кристаллизации при постоянном давлении, в котором реализовано однократное разделение газовых смесей. Однако на практике часто требуется проводить непрерывное разделение и глубокую очистку газовых смесей. Для этого необходимо реализовать процесс непрерывной газогидратной кристаллизации.^{94, 96}

Рассмотрим газогидратную кристаллизацию, протекающую в кристаллизаторе на границе раздела фаз при непрерывном потоке газовой смеси (рис. 11).⁹⁴ Поток газовой смеси l_0 направляется параллельно границе раздела фаз и делится на два потока: первый поток (l') идет на образование газовых гидратов и направлен перпендикулярно границе раздела фаз, а второй поток (l'') идет на выход из кристаллизатора вдоль оси x . Величина потока l' определяется скоростью образования газовых гидратов и зависит от температуры и давления в системе, концентрации молекул гидратообразователя, площади поверхности контакта газ–вода. Доля потока газа, идущего на образование газовых гидратов, определяется отношением

$$\eta = \frac{l'}{l_0} = 1 - \frac{l''}{l_0}. \quad (48)$$

В предположении, что изменение концентрации примеси в газовой смеси происходит только вдоль оси x и поток l' не изменяется со временем, уравнение материального баланса для примеси при стационарных условиях (установившемся потоке) запишется в виде⁹⁴

$$\frac{dc_i}{dt} = -\text{div} J_i = 0, \quad (49)$$

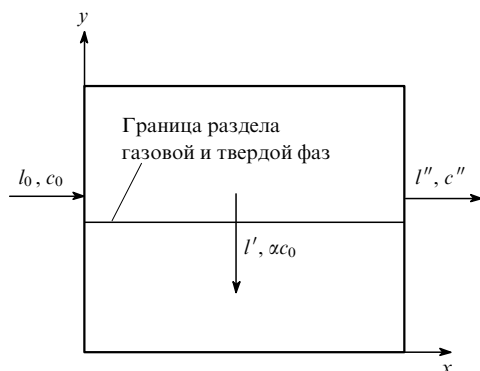


Рис. 11. Схема процесса разделения смесей методом непрерывной газогидратной кристаллизации.

где c_i — концентрация примесного компонента в газовом потоке, J_i — массовый поток примесного компонента в кристаллизаторе.

После преобразования выражение (49) примет вид

$$c \frac{dl}{dx} + l \frac{dc}{dx} = -\alpha c \frac{dl'}{dy}, \quad (50)$$

где α — коэффициент разделения примеси; c — ее концентрация в газовой смеси, находящейся в равновесии с газовой смесью в гидрате; l — поток газа в точке с координатой x .

Уравнение материального баланса для основного компонента

$$\frac{dc_1}{dt} = -\text{div} J_1 = 0, \quad (51)$$

где c_1 — концентрация основного компонента в газовом потоке, J_1 — массовый поток основного компонента через кристаллизатор.

После преобразования выражение (51) примет вид

$$\frac{dl'}{dy} = \frac{l}{1-c} \frac{dc}{dx} - \frac{dl}{dx}. \quad (52)$$

Совместное использование уравнений (49), (52) приводит к следующему выражению:

$$c \frac{dl}{dx} + l \frac{dc}{dx} = -\alpha c \left(\frac{l}{1-c} \frac{dc}{dx} - \frac{dl}{dx} \right). \quad (53)$$

При решении уравнения (53) методом разделения переменных с начальными условиями $c = c_0$ и $l = l_0$ при $x = 0$ получена⁹⁴ зависимость концентрации примеси в газовой фазе на выходе из кристаллизатора от доли газа, отобранного с гидратами при непрерывном проведении процесса,

$$\left(\frac{c''}{c_0} \right) \left(\frac{1-c_0}{1-c''} \right)^{\alpha} = (1-\eta)^{\alpha-1}, \quad (54)$$

где c_0 и c'' — соответственно исходная и конечная концентрации примеси.

По предложенной математической модели была рассчитана зависимость фактора разделения $F = c_0/c''$ от доли отбора η для смеси $\text{SF}_6 + \text{SO}_2$ (коэффициент разделения $\alpha \approx 21.4$ при $T = 273 \text{ K}$, $P_0 = 250 \text{ кПа}$ и концентрации примеси 3.5%). Результаты расчета представлены на рис. 12. Видно, что уже при невысоких долях отбора (> 0.2) можно получить значительный фактор разделения ($F > 100$).

Экспериментальную проверку предложенной математической модели для расчета эффективности разделения, как и в предыдущем случае,⁸⁵ проводили для системы гексафторид серы–примесь фреона-12 (коэффициент разделения $\alpha \approx 3$ при $T = 273 \text{ K}$, $P_0 = 205 \text{ кПа}$).⁹⁴ В исходной газовой смеси содержалось 3.5 мол. % примеси.

Выше было отмечено, что процесс непрерывной газогидратной кристаллизации необходимо проводить при установившемся потоке l' , т.е. при постоянной скорости кристаллизации. Экспериментально установлено, что в условиях проведения эксперимента максимальное значение установившегося потока равно $1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ и достигается не ранее, чем через 150 мин после начала образования газовых гидратов.

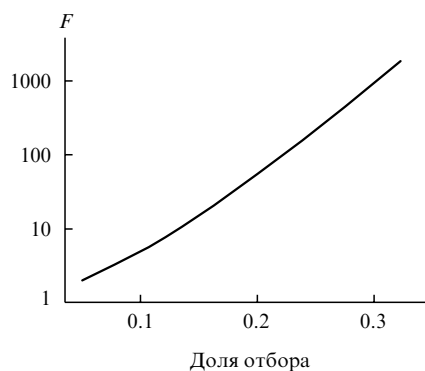


Рис. 12. Зависимость фактора разделения смеси $\text{SF}_6\text{--SO}_2$ от доли отбора.⁹⁴
Концентрация SO_2 — 3.5%, $T = 273\text{ K}$, $P_0 = 250\text{ кПа}$.

Для проведения экспериментов с использованием метода непрерывной газогидратной кристаллизации на установке, описанной в работе⁸⁵, авторы публикации⁹⁴ изменили конструкцию ячейки-кристаллизатора (1) (рис. 13) для исключения перемешивания газовой смеси в реакторе и включили на входе и выходе из кристаллизатора реометры (2, 3) для определения потока газовой смеси. Поток регулировался вентилем тонкой регулировки (4). Давление в ячейке устанавливалось вентилем (5) и контролировалось мановакуумметром (6) с точностью до $\pm 5\text{ кПа}$.

Экспериментальная установка позволяла исследовать процессы гидратообразования при давлениях до 3 атм в интервале температур от 0 до 20°C при потоках газовой смеси до $40\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Газовые гидраты нарабатывали при постоянном давлении в течение 2–3 ч для достижения постоянной скорости гидратообразования. После этого, регулируя вентили (4, 5), устанавливали необходимую долю отбора (см. уравнение (48)).

При постоянном давлении 250 кПа отбирали несколько проб при различных потоках газовой смеси.

Концентрацию примеси фреона-12 в гексафториде серы определяли методом газовой хроматографии по методике, описанной в работе⁸⁵. Полученные результаты представлены на рис. 14. Видно, что с увеличением доли отбора газа

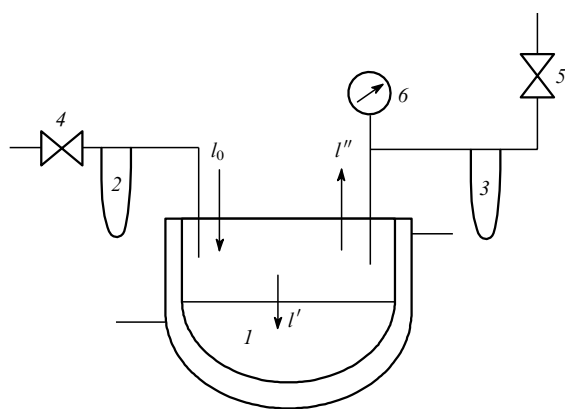


Рис. 13. Схема экспериментальной установки.⁹⁴
1 — кристаллизационная ячейка; 2, 3 — реометры; 4, 5 — вентили; 6 — мановакуумметр.

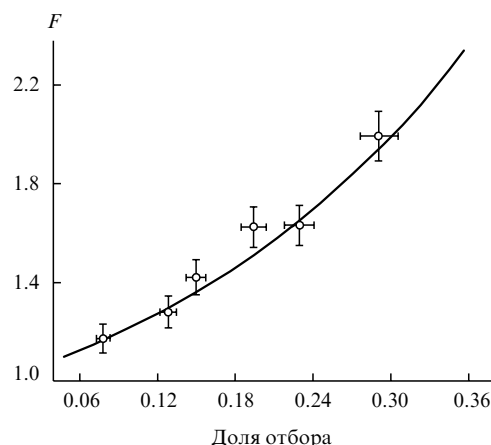


Рис. 14. Зависимость фактора разделения смеси $\text{SF}_6\text{--CF}_2\text{Cl}_2$ от доли отбора.⁹⁴
Концентрация CF_2Cl_2 — 3.5%, $T = 273\text{ K}$, $P_0 = 250\text{ кПа}$. Точки — эксперимент, кривая — расчет с использованием уравнения (54).

возрастает фактор разделения смеси и наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и значениями, рассчитанными по уравнению (54).

Таким образом, разработанная математическая модель хорошо описывает экспериментальные данные и может быть использована для практических расчетов фактора разделения газовых смесей методом непрерывной газогидратной кристаллизации. Данный метод позволяет разделять газовые смеси с высокой эффективностью и его можно применять для очистки газов от примесей с использованием простой аппаратурной схемы.

IV. Глубокая очистка фторидов методом газогидратной кристаллизации

Гексафторид серы и тетрафторид углерода широко используют в микроэлектронике для травления плат. Постоянный рост степени интеграции элементов полупроводниковых микроструктур приводит к ужесточению требований к чистоте используемых веществ. Традиционные методы в ряде случаев не позволяют синтезировать вещества нужной степени чистоты. Это обстоятельство заставляет искать новые подходы к получению высокочистых веществ. Одним из них может быть метод, основанный на способности CF_4 и SF_6 образовывать газовые гидраты.

Авторами работ^{100–102} исследована возможность использования метода газогидратной кристаллизации при очистке гексафторида серы и тетрафторида углерода. Были рассчитаны относительные коэффициенты распределения основных лимитирующих примесных компонентов бинарных газовых систем основное вещество–примесь, а также рассмотрены различные варианты проведения процесса газогидратной кристаллизации и оценена их эффективность при очистке газовых смесей.

В монографии¹⁰³ приведены следующие составы примесных компонентов:

для тетрафторида углерода

N_2 , O_2 , CO_2 , CF_2Cl_2 , CH_4 , SF_6 , CHF_3 , C_2F_6 ;

для гексафторида серы

N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 .

Все перечисленные примесные компоненты способны к гидратообразованию.

В результате газогидратной кристаллизации систем на основе CF_4 образуются газовые гидраты кубической структуры I, а на основе SF_6 — кубической структуры II. При этом молекулы SF_6 занимают преимущественно большие полости в кристаллической структуре, так как значение константы Ленгмюра для малой полости ($C_1 = 3.32 \cdot 10^{-5} \text{ кПа}^{-1}$) меньше, чем ее значение для большой полости ($C_2 = 7.51 \text{ кПа}^{-1}$), в то время как молекулы CF_4 занимают только большие полости ($C_2 = 2.79 \cdot 10^{-1} \text{ кПа}^{-1}$).

Для расчета констант Ленгмюра по уравнениям (5), (7), (8) приведенные в литературе параметры межмолекулярного взаимодействия для индивидуальных веществ нуждаются в корректировке. Поэтому требуемые значения параметров для SF_6 , O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , CH_4 и CF_2Cl_2 были найдены с использованием давления диссоциации и составов соответствующих индивидуальных газовых гидратов по методике, описанной в работе⁸⁶. Погрешность определения не превышала 3%. Полученные таким образом значения параметров потенциала Кихары для чистых индивидуальных веществ представлены в табл. 5. Достоверные данные о давлении диссоциации гидрата CF_4 в литературе отсутствуют, поэтому необходимые для расчетов значения параметров потенциала Кихары взяты из работы¹⁰⁴. Давление диссоциации индивидуального гидрата CF_4 было определено в соответствии с теорией идеального твердого клатрата при условии, что при давлении диссоциации давление паров воды над газовым гидратом равно давлению насыщенного пара над поверхностью воды.⁷ Полученное значение давления диссоциации составило 325 кПа при 273.1 К.

Таблица 5. Параметры потенциала Кихары для индивидуальных веществ.¹⁰⁰

Компонент	ε/k , К	σ , Å	a , Å	Компонент	ε/k , К	σ , Å	a , Å
SF_6	312	3.77	0.4	CO_2	213	3.58	0.27
CF_4	291	3.22	0.72	SO_2	360	3.42	0.35
O_2	164	3.3	0.18	CH_4 (см. ^a)	148.6	3.7	—
N_2	112.5	3.45	0.22	CF_2Cl_2	419.1	3.7	0.36

^a Приведены параметры потенциала Леннарда–Джонса 12–6.

Результаты расчета относительного коэффициента распределения по уравнению (14) для примесей в очищаемых фторидах CF_4 и SF_6 представлены в табл. 6. Как и в работе⁸¹, примеси для SF_6 можно разделить на три группы. К примесям первой группы относятся CH_4 , O_2 и N_2 , имеющие коэффициент $K_{21} < 1$. Низкие значения относительного коэффициента распределения этих примесей обусловлены слабым взаимодействием включенных молекул газа с молекулами воды кристаллической решетки газового гидрата. Вследствие этого константы Ленгмюра данных веществ малы (для азота и кислорода $\sim 10^{-4} \text{ кПа}^{-1}$, для метана $\sim 10^{-3} \text{ кПа}^{-1}$), значит, молекулы указанных газов будут иметь очень небольшие доли заполнения полостей газового гидрата. Поэтому при образовании таких газовых гидратов полости в них занимают молекулы основного вещества, а примесный компонент остается в газовой фазе. Причем с повышением температуры относительный коэффициент распределения для этих примесей в гидрате CF_4 увеличивается, а в гидрате SF_6 — уменьшается.

Таблица 6. Теоретические значения коэффициентов распределения для систем на основе CF_4 (I) и SF_6 (II).¹⁰⁰

Примесь ^a	I (см. ^b)	II (см. ^c)
CH_4	$9.37 \cdot 10^{-2}$	—
O_2	$2.48 \cdot 10^{-2}$	$3.42 \cdot 10^{-1}$
N_2	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$
CO_2	$2.22 \cdot 10^{-1}$	1.47
SO_2	—	41.84
CF_2Cl_2	6.36	—
SF_6	1.28	—

^a $c_0 = 1$ об.%; ^b $P = 1000 \text{ кПа}$, $T = 273 \text{ К}$; ^c $P = 400 \text{ кПа}$, $T = 273 \text{ К}$.

Примеси второй группы составляют CO_2 и SF_6 , относительные коэффициенты распределения которых близки к единице. Такое значение коэффициента распределения обусловлено влиянием возросшего коэффициента Ленгмюра. Молекулы CO_2 ($C_1 \approx 10^{-3} \text{ кПа}^{-1}$, $C_2 \approx 10^{-1} \text{ кПа}^{-1}$) вытесняют молекулы SF_6 ($C_1 = 3.32 \cdot 10^{-5} \text{ кПа}^{-1}$) из малых полостей при образовании газовых гидратов в системе SF_6 – CO_2 . Однако в виду того что молекулы SF_6 расположены преимущественно в больших полостях структуры II и в меньшей степени в малых, относительный коэффициент распределения не сильно отличается от единицы. С уменьшением давления в системе он может принимать значения < 1 . В системе CF_4 – SF_6 , наоборот, молекулы SF_6 ($C_2 = 4.59 \cdot 10^{-1} \text{ кПа}^{-1}$) вытесняют из больших полостей структуры I молекулы основного вещества, но так как коэффициенты Ленгмюра основного вещества и примеси не сильно отличаются друг от друга, то и относительный коэффициент распределения мало отличается от единицы.

Примеси третьей группы составляют SO_2 и CF_2Cl_2 с относительными коэффициентами распределения > 1 . Молекулы CF_2Cl_2 занимают большие полости ($C_2 = 2.57 \text{ кПа}^{-1}$), вытесняя молекулы CF_4 , а молекулы SO_2 ($C_1 = 7.83 \cdot 10^{-2} \text{ кПа}^{-1}$) занимают малые полости в гидрате SF_6 . Причем повышение температуры, давления или концентрации примеси в системе CF_4 – CF_2Cl_2 приводит к заметному уменьшению относительного коэффициента распределения.

В работе¹⁰⁰ рассмотрены три процесса газогидратной кристаллизации применительно к системам на основе CF_4 и SF_6 : направленная кристаллизация, газогидратная кристаллизация при постоянном давлении и непрерывная газогидратная кристаллизация. Для оценки эффективности каждого из них с помощью уравнений (40), (41), (44), (45), (48) и (54) были определены зависимости фактора разделения от доли отбора. В качестве примесных компонентов принимали CF_2Cl_2 , SF_6 в CF_4 и SO_2 , CO_2 в SF_6 , т.е. примеси, концентрирующиеся в твердой фазе. Результаты расчетов представлены на рис. 15–18. Видно, что фактор разделения для примесей CF_2Cl_2 , SF_6 и SO_2 в случае газогидратной кристаллизации при постоянном давлении с увеличением доли отбора стремится к постоянному значению. При этом предельно достигаемая концентрация примеси в газовой фазе определяется отношением c_0/A (см. уравнения (40)).

Для примесей CF_2Cl_2 и SF_6 фактор разделения с увеличением доли отбора резко возрастает при непрерывной и направленной газогидратной кристаллизации (см. рис. 15 и 17). Поэтому для компонентов с высоким значением коэффициента распределения уже при небольших долях отбора (< 0.1) можно получить высокий фактор разделения. Кроме

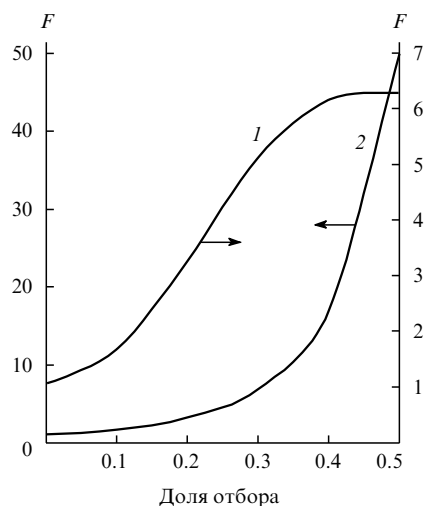


Рис. 15. Зависимости фактора разделения от доли отбора для системы $\text{CF}_4\text{—CF}_2\text{Cl}_2$ при 273 К и 1000 кПа.¹⁰⁰
1 — кристаллизация при постоянном давлении, 2 — непрерывная и направленная газогидратная кристаллизация.

того, при небольших долях отбора для всех рассмотренных примесей фактор разделения не зависит от варианта организации процесса газогидратной кристаллизации (см. рис. 16), а при коэффициентах распределения, близких к единице, — и при больших долях отбора. Следовательно, при выборе варианта организации процесса очистки газовой смеси можно учитывать только компоненты с высоким значением коэффициента распределения (см. табл. 6).

Зависимость фактора разделения для CO_2 (см. рис. 18) с увеличением доли отбора проходит через точку (1; 0) и имеет максимум при доле отбора ~ 0.35 для непрерывной и направленной газогидратной кристаллизации. Появление максимума связано с тем, что с увеличением доли отбора в системе уменьшается давление, дополнительного ввода вещества не происходит, как в случае кристаллизации при постоянном давлении, и относительный коэффициент распределения становится меньше единицы.

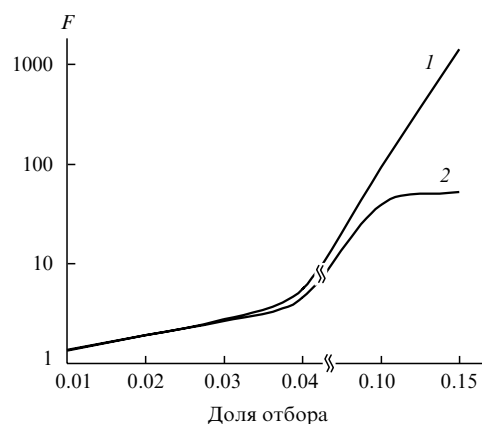


Рис. 16. Зависимости фактора разделения от доли отбора для системы $\text{SF}_6\text{—SO}_2$ при 273 К и 400 кПа.¹⁰⁰
1 — непрерывная и направленная газогидратная кристаллизация, 2 — кристаллизация при постоянном давлении.

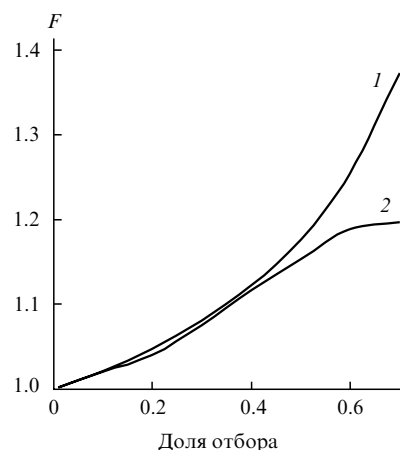


Рис. 17. Зависимости фактора разделения от доли отбора для системы $\text{CF}_4\text{—SF}_6$ при 273 К и 1000 кПа.¹⁰⁰
1 — непрерывная и направленная газогидратная кристаллизация, 2 — кристаллизация при постоянном давлении.

На основании результатов рассмотрения газогидратного кристаллизационного метода в работе¹⁰⁰ был предложен способ глубокой очистки гексафторида серы, который включает в себя наряду с методом газогидратной кристаллизации две дополнительные стадии очистки (рис. 19). Газогидратная кристаллизация применяется на первой стадии. При этом из газовой фазы в твердую переходят примеси CO_2 и SO_2 . Для удаления паров воды, которыми насыщается очищаемый газ в процессе газогидратной кристаллизации, на втором этапе очистки предложено использовать криофильтрацию через волокнистые фильтры. На третьем этапе, для удаления оставшихся после двух стадий очистки примесных компонентов с относительным коэффициентом распределения < 1 , таких как N_2 и O_2 , предложено использовать низкотемпературную дистилляцию.

Концентрации основных лимитирующих примесей в исходном гексафториде серы, примесей на каждой стадии очистки и состав готового продукта представлены в табл. 7.

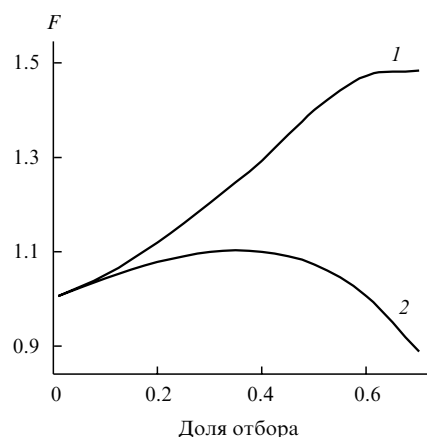


Рис. 18. Зависимости фактора разделения от доли отбора для системы $\text{SF}_6\text{—CO}_2$ при 273 К и 400 кПа.¹⁰⁰
1 — кристаллизация при постоянном давлении, 2 — непрерывная и направленная газогидратная кристаллизация.

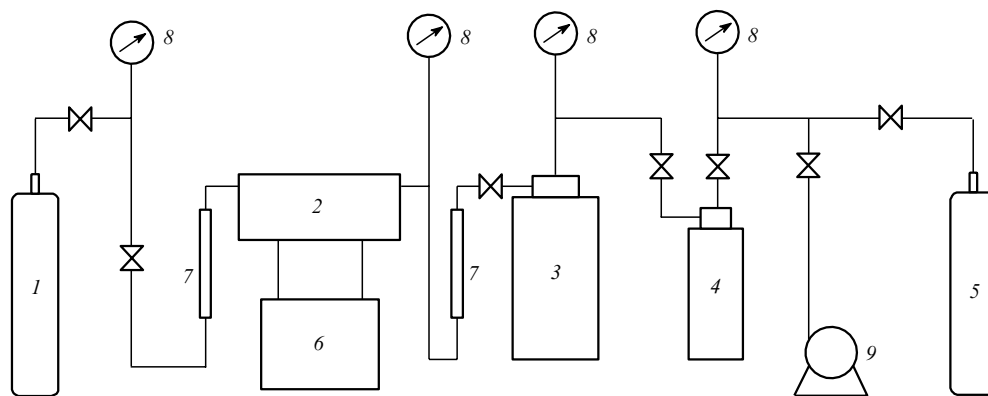


Рис. 19. Схема установки глубокой очистки гексафторида серы.¹⁰⁰

1 — баллон с исходным гексафторидом серы, 2 — газогидратный кристаллизатор, 3 — криофильтр с криостатом, 4 — дистиллятор с сосудом Дьюара, 5 — баллон с готовым продуктом, 6 — система термостатирования кристаллизатора, 7 — ротаметры, 8 — мановакуумметры, 9 — вакуумный насос.

Таблица 7. Результаты очистки SF_6 газогидратным кристаллизационным способом.¹⁰⁰

При- месь	c_0 , об. %	c , об. %			c'' , об. %	γ , об. %
		ста- дия I	ста- дия II	ста- дия III		
N_2	0.02	0.025	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
O_2	0.01	0.011	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
CO_2	0.01	0.004	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
SO_2	0.01	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2O	0.0015	0.053	$4 \cdot 10^{-4}$	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Примечание. c_0 , c и c'' — соответственно начальное, текущее и конечное содержание примеси; γ — требования к качеству SF_6 , значения γ приведены по данным работы¹⁰³.

Как видно, разработанный газогидратный способ очистки гексафторида серы позволяет получить продукт, удовлетворяющий современным требованиям и пригодный для использования в электронной промышленности.

Таким образом, при газогидратной кристаллизации SF_6 и CF_4 в соответствующие газовые гидраты будут переходить такие примеси, как CO_2 , SO_2 и CF_2Cl_2 , SF_6 , остальные исследованные примесные компоненты будут концентрироваться в газовой фазе. Поэтому, используя для очистки SF_6 газогидратный метод в комплексе с другими высокоэффективными способами глубокой очистки, можно расширить круг удаляемых примесей.

В. Заключение

Из приведенных данных следует, что метод газогидратной кристаллизации можно успешно применять для разделения и глубокой очистки веществ.

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 единицы, а следовательно, на стадии гидратообразования может происходить существенное обеднение или обогащение основного вещества содержащимися в нем примесями. Отделяя газовые гидраты

от газовой смеси, можно очищать основное вещество или разделять газовые смеси.

Современные теоретические модели образования газовых гидратов позволяют рассчитывать с хорошей точностью коэффициенты распределения молекул газовой смеси в полостях газовых гидратов.

Результаты расчетов показали, что современные математические модели удовлетворительно описывают процесс глубокой очистки веществ методом газогидратной кристаллизации.

Образование наноразмерной фазы в процессе газогидратной кристаллизации приводит к существенному перераспределению примесей между газовой и твердой фазами и может быть использовано для разделения и глубокой очистки газов.

Кроме того, наноразмерные фазы в виде газовых гидратов могут применяться для хранения и транспортировки газов. Представляется важной информация о перераспределении газовых компонентов при образовании природных газовых гидратов, учитывая тот факт, что последние — неисчерпаемый источник углеводородного сырья.^{105–109}

Как показали проведенные исследования по разделению газов методом газогидратной кристаллизации, важным аспектом является установление кинетических особенностей образования газовых гидратов, а также разработка методик, уменьшающих время, необходимое для образования газовых гидратов в системе.

Представляется целесообразным расширение объектов исследования, т.е. перечня веществ, способных образовывать газовые гидраты. Круг таких веществ пока еще очень мал. Однако ряд соединений образуют газовые гидраты либо при пониженных температурах, либо при повышенных давлениях и требуется разработка дополнительной аппаратуры для разделения газов методом газогидратной кристаллизации.

Литература

1. В.М.Воротынцева. *Наночастицы в двухфазных системах*. Известия, Москва, 2010
2. Б.А.Никитин. *Избранные труды*. Изд-во АН СССР, Москва, 1956
3. В.М.Воротынцева, В.М.Малышев. *Успехи химии*, **67**, 87 (1998) [*Russ. Chem. Rev.*, **67**, 81 (1998)]

4. Ф.А.Кузнецов, В.А.Истомин, Т.В.Родионова. *Рос. хим. журн.*, **47** (3), 5 (2003)
5. C.Y.Sun, Q.Huang, G.J.Chen. *J. Chem. Ind. Eng.*, **57**, 1031 (2006)
6. A.Klapproth, E.Goreschnik, D.Staykova, H.Klein, W.F.Kuhs. *Can. J. Phys.*, (1–2), 503 (2003)
7. С.Ш.Бык, Ю.Ф.Макагон, В.И.Фомина. *Газовые гидраты*. Химия, Москва, 1980
8. P.Englezos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1251 (1993)
9. Л.Ф.Смирнов. *Журн. прикл. химии*, **65** (1), 138 (1992)
10. Л.Ф.Смирнов. *Теорет. основы хим. технол.*, (6), 808 (1989)
11. Л.А.Кульский. *Новые методы опреснения воды*. Наукова думка, Киев, 1974
12. Л.З.Мельцер, Л.Ф.Смирнов. В кн. *Различные области применения холода*. Агропромиздат, Москва, 1985. С. 242
13. A.J.Barduhn. *Chem. Eng. Prog.*, **63** (1), 98 (1967)
14. Л.А.Кульский, В.В.Даль. *Проблемы очистки воды*. Наукова думка, Киев, 1974
15. Patent US 6565715 (1999)
16. В.А.Истомин, В.С.Якушев. *Газ. пром-ть. (Спец. выпуск)*, 56 (1996)
17. А.с. СССР 896854; *Бюл. изобрет.*, (44), (1983)
18. А.с. СССР 711758; *Бюл. изобрет.*, (3), (1980)
19. А.Ю.Манаков, Ю.А.Дядин. *Рос. хим. журн.*, **47** (3), 28 (2003)
20. Ю.А.Дядин. В кн. *XII Конкурс-конференция им. академика А.В.Николаева. (Тезисы докладов)*. Новосибирск, 2001. С. 54
21. I.M.Chou, A.Sharma, R.C.Burruss, J.F.Shu, H.K.Mao, R.J.Hemley, A.F.Goncharov, L.A.Stern, S.H.Kirby. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 13484 (2000)
22. А.Ю.Манаков, В.И.Воронин, А.В.Курносков, А.Е.Теплых, Э.Г.Ларионов, Ю.А.Дядин. *Докл. АН*, **378**, 503 (2001)
23. А.В.Курносков, А.Ю.Манаков, В.Ю.Комаров, В.И.Воронин, А.Е.Теплых, Ю.А.Дядин. *Докл. АН*, **381**, 649 (2001)
24. В.А.Истомин, В.С.Якушев. *Газовые гидраты в природных условиях*. Недра, Москва, 1992
25. Ю.А.Дядин, А.Л.Гущин. *Сорос. образоват. журн.*, (3), 55 (1998)
26. В.И.Косяков, В.А.Шестаков. *Журн. структ. химии*, **36**, 495 (1995)
27. С.Ш.Бык, В.И.Фомина, А.Ф.Нароженко. *Газ. пром-ть*, (2), 35 (1971)
28. Ю.Ф.Макагон. *Гидраты природных газов*. Недра, Москва, 1974
29. О.Б.Кутергин, В.П.Мельников, А.Н.Нестеров. *Докл. АН*, **323**, 549 (1991)
30. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshv. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*. Toulouse, 1996. P. 507
31. P.Englezos, N.Kalogerakis, P.D.Dholabhai. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2647 (1987)
32. P.Skovborg, H.J.Ng, P.Rasmussen, U.Mohn. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 445 (1993)
33. Y.F.Makogon. In *Fourth Canadian Permafrost Conference. March 2–6, 1981, Calgary, AB*. (Ed. H.M.French). National Research Council of Canada, Ottawa, ON, 1982. P. 299
34. P.Bollavaram, S.Devarakonda, M.S.Selim, E.D.Sloan. *J. Phys. Chem.*, **36**, 1256 (1997)
35. P.Y.Zheng, S.Y.Wang, J.D.Shen, X.He, F.R.Liu. *Chem. Eng. (Chinese)*, **33** (4), 26 (2005)
36. E.D.Sloan Jr. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marsel Dekker, New York, 1990
37. J.H.Van der Waals. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 184 (1956)
38. R.M.Barrer, W.J.Stuart. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **243**, 172 (1957)
39. J.H.Van der Waals, J.C.Platteeuw. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1 (1959)
40. М.И.Шахпаронов. *Введение в молекулярную теорию растворов*. Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, Москва, 1959
41. L.Lyndaard, J.H.Molerup. *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 199 (1991)
42. Р.Рид, Д.Праусниц, Т.Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Химия, Ленинград, 1982
43. Ю.А.Дядин, К.А.Удачин, Ф.В.Журко. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (1), 44 (1989)
44. V.R.Belosludov, M.Y.Lavrentiev, Y.A.Dyadin. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **8**, 59 (1990)
45. Ю.А.Дядин, Ф.В.Журко, И.В.Бондарюк. *Клапратные гидраты при высоких давлениях. Фазовые диаграммы*. Наука, Новосибирск, 1987
46. В.Р.Белослудов, М.Ю.Лаврентьев, Ю.А.Дядин. *Теория клапратов*. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1988
47. В.А.Истомин. В кн. *Технология эксплуатации газоконденсатных месторождений севера Тюменской области: Сборник научных трудов ВНИИ природных газов*. Москва, 1987. С. 88
48. G.L.Chen, T.M.Guo. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*. Toulouse, 1996. P. 33
49. S.-Y.Lee, G.D.Holder. *Rocz. Chem.*, **49**, 159 (1975)
50. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, О.А.Драчева, Г.Н.Чехова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 60 (1979)
51. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, С.И.Фадеев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 57 (1981)
52. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, Г.Н.Чехова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (6), 58 (1983)
53. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, С.И.Фадеев, Г.Н.Чехова. В кн. *Термодинамические свойства растворов. (Межвузовский сборник научных трудов)*. Иваново, 1984. С. 56
54. В.Р.Белослудов, Ю.А.Дядин, М.Ю.Лаврентьев. *Теоретические модели клапратообразования*. Наука, Новосибирск, 1991
55. В.А.Истомин. *Журн. физ. химии*, **61**, 1404 (1987)
56. S.-Y.Lee, G.D.Holder. *AIChE J.*, **48**, 161 (2002)
57. B.J.Anderson, M.Z.Bazant, J.W. Tester, B.L.Trout. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8153 (2005)
58. S.J.Wierchowski, P.A.Monson. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 424 (2006)
59. S.J.Wierchowski, P.A.Monson. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 7274 (2007)
60. A.H.Mohammadi, D.Richon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1346 (2008)
61. A.H.Mohammadi, D.Richon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 451 (2008)
62. A.H.Mohammadi, D.Richon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 4966 (2008)
63. Y.F.Zhang, P.G.Debenedetti, R.K.Prud'homme, B.A.Pethica. *J. Petrol. Sci. Eng.*, **51** (1–2), 45 (2006)
64. A.Bahadori, S.Mokhatab, B.F.Towier. *J. Nat. Gas Chem.*, **16**, 349 (2007)
65. J.H.Van der Vaals, J.C.Platteeuw. *Mol. Phys.*, **1**, 91 (1958)
66. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1811 (1981)
67. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **86**, 455 (1982)
68. V.T.John, G.D.Holder. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3279 (1985)
69. G.D.Holder, V.T.John. *Fluid Phase Equilib.*, **14**, 353 (1983)
70. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (6), 50 (1993)
71. R.M.Barrer, A.V.J.Edge. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **300**, 1 (1967)
72. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (6), 89 (1994)
73. Z.Youssef, A.Barreau, P.Mougin, J.Jose, I.Mokbel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4045 (2009)
74. Д.Колесов, И.Рокова, А.Талис, И.Яминский, Г.Терещенко. *Наноиндустрия*, (1), 20 (2010)
75. Y.Seo, H.Lee. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3386 (2001)
76. S.P.Kang, H.Lee. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4397 (2000)
77. Patent US 3097924 (1980)
78. В.Г.Березкин, Е.Н.Викторова. *Докл. АН СССР*, **271**, 1412 (1983)
79. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Высокоочищенные вещества*, (2), 38 (1994)

80. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Журн. физ. химии*, **73**, 1892 (1999)
81. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров. *Журн. физ. химии*, **75**, 129 (2001)
82. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev, P.G.Taraburov. In *The 13th International Conference of Crystal Growth in Conjunction with the Eleventh International Conference on Vapor Growth and Epitaxy*. Kyoto, 2001. P. 377
83. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **47** (4), 122 (2004)
84. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev, P.G.Taraburov, I.V.Kozyrev. In *The 14th International Conference of Crystal Growth*. Grenoble, 2004. P. 216
85. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, Г.М.Мочалов, П.Г.Тарабуров. *Теорет. основы хим. технол.*, **35**, 128 (2001)
86. D.Avlonitis. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1161 (1994)
87. M.A.Clarke, P.R.Bishnoi. *Fluid Phase Equilib.*, **211** (1), 51 (2003)
88. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев. *Журн. физ. химии*, **78**, 2035 (2004)
89. В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев, М.В.Захарова. В кн. *Тезисы докладов международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах»*. Иваново, 2002. С. 127
90. В.И.Косяков, В.А.Шестаков. *Журн. физ. химии*, **72**, 1951 (1998)
91. В.И.Косяков, В.А.Шестаков. *Докл. АН*, **348**, 488 (1996)
92. В.И.Косяков, В.А.Шестаков. *Журн. структ. химии*, **37**, 916 (1996)
93. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Докл. АН*, **372**, 192 (2000)
94. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, Г.М.Мочалов, П.Г.Тарабуров. *Теорет. основы хим. технол.*, **35**, 513 (2001)
95. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев. В кн. *Тезисы докладов международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах»*. Иваново, 2002. С. 29
96. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev, P.G.Taraburov. In *The 13th International Conference of Crystal Growth in Conjunction with the Eleventh International Conference on Vapor Growth and Epitaxy*. Kyoto, 2001. P. 515
97. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev, P.G.Taraburov, I.V.Kozyrev. In *Proceedings of the 16th Symposium of Industrial Crystallization*. Dresden, Germany, 2005. P. 951
98. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. В кн. *Тезисы докладов VI международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании»*. Иваново, 2010. С. 146
99. В.М.Воротынцев, В.А.Перевозчиков, В.Д.Скупов. *Базовые процессы микро- и нанотехнологий. Учебное пособие*. НГУ, Нижний Новгород, 2006
100. В.М.Малышев, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев. *Изв. АИИ им. А.М.Прохорова*, **7**, 134 (2004)
101. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев, Г.М.Мочалов, П.Г.Тарабуров, И.В.Козырев, С.С.Суворов. В кн. *Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2*. Казань, 2003. С. 310
102. V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev, P.G.Taraburov, I.V.Kozyrev. In *Proceedings of the 16th Symposium of Industrial Crystallization*. Dresden, Germany, 2005. P. 1165
103. Б.Н.Максимов, В.Г.Барабанов, И.Л.Серушкин, В.С.Зотников, И.А.Семерикова, В.П.Степанов, Н.Г.Сагайдакова, Г.И.Каурова. *Промышленные фторорганические продукты*. Химия, Санкт-Петербург, 1996
104. V.McKoy, O.Sinanoglu. *J. Chem. Phys.*, **38**, 317 (1963)
105. Ф.А.Кузнецов, Ю.А.Дядин, Т.В.Родионова. *Рос. хим. журн.*, **41** (6), 28 (1997)
106. В.С.Якушев, Е.В.Перлова, В.А.Истомин, В.А.Кузьминов, Н.Н.Соловьев, Л.С.Салина, Н.А.Махонина, С.А.Леонов. *Ресурсы и перспективы освоения нетрадиционных источников газа в России*. ИРЦ Газпром, Москва, 2007
107. Дж.Кэррол. *Гидраты природного газа*. Премиум-инжиниринг. Москва, 2007
108. V.F.Towler, S.Mokhatab. *Hydrocarb. Proc.*, **84** (4), 61 (2005)
109. Ю.Ф.Макогон. *Газ. пром-ть*, **5**, 10 (2001)

GAS HYDRATES: NANO-SIZED PHASES IN THE PROCESSES OF SEPARATION AND PURIFICATION OF SUBSTANCES BY CRYSTALLIZATION

V.M.Vorotyntsev, V.M.Malyshev

R.E.Alekseev Nizhnii Novgorod State Technical University

24, Ul. Minina, 603950 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831)436-0361

The structural features of the nano-sized phases of gas hydrates are considered. The physicochemical models of the formation of these phases are analyzed. The mathematical models of extensive purification of gases by gas hydrate crystallization and the algorithm of calculation of the parameters affecting the purification efficiency are given. The procedures for calculation of the distribution coefficients of mixture components between phases during the formation of mixed gas hydrates are discussed.

Bibliography — 109 references.

Received 20th July 2010