

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.22:66.07

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КСЕНОНА
ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
МЕТОДОМ ГАЗОГИДРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2019 г. М. С. Сергеева^{a,*}, А. Н. Петухов^a, Д. Н. Шаблыкин^a,
В. М. Малышев^a, В. М. Воротынец^a

^a Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

* e-mail: sergeeva.m.s@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 12.02.2019 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Рассмотрен процесс извлечения ксенона методом газогидратной кристаллизации из газовых смесей на основе метана (CH₄) с примесными компонентами – сероводород (H₂S), диоксид углерода (CO₂), ксенон (Xe). Показано, что при нормированном увеличении концентрации Xe в газовой смеси коэффициент газогидратного распределения Xe незначительно уменьшается, так как увеличивается индивидуальное давление гидратообразования Xe и его концентрация в газовой фазе. Установлено, что коэффициент газогидратного распределения Xe существенно зависит от состава газовой смеси и слабо зависит от изменения его концентрации. Для газовой смеси CH₄ = 94.85 об. %, H₂S = 2.50 об. %, CO₂ = 2.50 об. %, Xe = 0.15 об. %, приближенной к составу природного газа, процесс гидратообразования был смоделирован в температурном диапазоне 273.15–283.15 К. Показано, что при увеличении температуры процесса гидратообразования на 10 К коэффициент газогидратного распределения Xe уменьшился на 5.42%.

Ключевые слова: ксенон, газовые гидраты, константы Ленгмюра, коэффициент распределения

DOI: 10.1134/S0044453719090255

Ксенон (Xe) используется во многих отраслях промышленности. Например, Xe используют для наполнения ламп накаливания, мощных газоразрядных и импульсных источников света [1–3], он используется как общий анестетик в медицинской промышленности [4], а также как газообразный пропеллент в электростатических ионных двигателях [5]. Жидкий Xe применяется в калориметрах [6] и в качестве рабочей среды лазеров [7]. Радиоактивные изотопы Xe (¹²⁷Xe, ¹³¹Xe, ¹³³Xe, ¹³⁵Xe, ¹³⁷Xe и др.) применяют в качестве источников излучения в радиологии и для диагностики в медицине [8]. Фториды Xe являются мощными окислителями [9, 10].

Концентрация Xe в воздухе составляет 8.70 × 10⁻⁴ об. % [11]. В настоящее время производство Xe из воздуха методом низкотемпературной ректификации является высокоэнергетозатратным, крупногабаритным и дорогостоящим [12].

Концентрация Xe в некоторых месторождениях природного газа составляет 0.15 об. % [12], в связи с этим, извлечение Xe из природного газа является актуальным. Природный газ содержит 60–95 об. % углеводородов, а также другие газы [13].

В настоящее время разделение компонентов природного газа осуществляется с использованием сорбционных [14, 15], мембранных [16–18] и гибридных [19, 20] методов. Также в последнее время проводятся экспериментальные исследования по разделению компонентов природного газа методом газогидратной кристаллизации [21–23]. Одним из основных параметров, характеризующих эффективность данного разделения является разница в давлениях диссоциации компонентов природного газа ($P_{\text{дис}}(\text{CH}_4) > P_{\text{дис}}(\text{CO}_2) > P_{\text{дис}}(\text{C}_2\text{H}_6) > P_{\text{дис}}(\text{C}_3\text{H}_8) > \dots > P_{\text{дис}}(\text{Xe}) \approx P_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S}) \dots$) [24]. Давление диссоциации газового гидрата Xe наименьшее, следовательно, его отделение от основного компонента природного газа (метан (CH₄)) будет эффективным.

Для эффективного извлечения Xe из природного газа предложен метод газогидратной кристаллизации, который широко используется для извлечения диоксида углерода (CO₂) из газового потока [25–27], для разделения газовых смесей CH₄ + CO₂ [28], CO₂ + N₂ [29], CH₄ + N₂ [30], CH₄ + He [31], CH₄ + C₇H₁₄ [32], для извлечения гексафторида серы (SF₆) [33]. Преимуществами

Таблица 1. Характеристики газогидратной ячейки КС-I [42]

Тип полости	Первый слой	Второй слой	Третий слой	A_j	l_j
Малая	$R_{11} = 3.875 \text{ \AA}$ $Z_{11} = 20$	$R_{21} = 6.593 \text{ \AA}$ $Z_{21} = 20$	$R_{31} = 8.056 \text{ \AA}$ $Z_{31} = 50$	35.345	0.973
Большая	$R_{12} = 4.152 \text{ \AA}$ $Z_{12} = 21$	$R_{22} = 7.078 \text{ \AA}$ $Z_{22} = 24$	$R_{32} = 8.285 \text{ \AA}$ $Z_{32} = 50$	14.116	0.826

метода газогидратной кристаллизации являются простота экспериментальной установки, возможность эффективного разделения газов при температурах выше 273.15 К, высокая эффективность газового разделения из-за различия в давлениях диссоциации газовых гидратов, безопасность транспортировки газов в газогидратном состоянии, высокая вместимость газов из-за клатратной структуры газовых гидратов [34].

Основным параметром, характеризующим эффективность разделения газовых смесей методом газогидратной кристаллизации, является коэффициент газогидратного распределения. В связи с этим, целью нашей статьи является определение влияния концентрации Хе, температуры и давления газовой смеси на коэффициент газогидратного распределения Хе из различных метансодержащих газовых смесей: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{Хе}$, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Хе}$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Хе}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Газовые гидраты – это кристаллические молекулярные комплексы, образованные из смеси молекул воды и газа [35]. Образование газовых гидратов делится на две стадии. Первая стадия – это образование ядер кристаллизации из насыщенной газом воды [36]. Вторая стадия – это объемно-диффузионное образование газового гидрата [37].

Для образования газовых гидратов необходимы следующие условия:

- 1) гидратообразующий газ не должен химически взаимодействовать с водой;
- 2) диаметр газовой молекулы должен быть меньше диаметра газогидратной полости;
- 3) давление газа в системе должно быть больше, чем давление диссоциации газовых гидратов. Давление диссоциации газовых гидратов ($P_{\text{дис}}$) – это минимальное давление, при котором возможен процесс гидратообразования.

Основные структуры газовых гидратов – кубическая структура-I (КС-I), $2\text{D} \cdot 6\text{T} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$; кубическая структура-II (КС-II), $16\text{D} \cdot 8\text{H} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$; гексагональная структура-III (ГС-III), $3\text{D} \cdot 2\text{D}' \cdot \text{E} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$, где D, D' – малые газогидратные полости, T, H, E – большие газогидратные полости [38]. Газы CH_4 , H_2S , CO_2 , Хе образуют газовый

гидрат КС-I [22]. Если имеется смесь газов, то образуется смешанный газовый гидрат.

Газогидратные полости являются полиэдрами [39]. Из-за периодической структуры газовых гидратов их свойства могут быть представлены статистической термодинамикой. Для определения свойств газовых гидратов используется модель идеального твердого клатрата, разработанная Ван-дер-Ваальсом [40].

Адсорбция газовых молекул в малых и больших газогидратных полостях описывается идеально сглаженной ячейочной моделью Ленгмюра [41]. Уравнение, связывающее константу Ленгмюра (C_{ij}) со сферически сглаженной потенциальной функцией ячейки $w_{qij}(r)$ на радиальном расстоянии r от центра газогидратной полости до газовой молекулы и с учетом отклонения газовых молекул от сферической формы:

$$C_{ij} = \left[\frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{qj}} \exp \left(-\frac{w_{qij}(r)}{kT} \right) r^2 dr \right] \times \left[\exp \left(-A_j \left(U_i \left(\frac{\sigma_i}{R_{qj} - a_i} \right) \frac{\epsilon_i}{kT} \right)^{l_j} \right) \right], \quad (1)$$

где i – тип газовых молекул; j – тип газогидратной полости; q – количество слоев молекул воды; R_{qj} – радиус газогидратной полости q -слоя, \AA ; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – температура гидратообразования, К; r – радиальное расстояние от центра газогидратной полости до газовой молекулы, \AA ; A_j , l_j – эмпирические параметры, зависящие от типа газогидратной полости (табл. 1); σ_i – расстояние между молекулярными центрами, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен нулю, \AA ; a_i – радиус взаимодействия ядер молекул, \AA ; ϵ_i – глубина межмолекулярной потенциальной ямы, Дж; U_i – эмпирический параметр, учитывающий форму газовой молекулы ($U(\text{CH}_4) = 0$, $U(\text{Хе}) = 0$, $U(\text{H}_2\text{S}) = 0.100$, $U(\text{CO}_2) = 0.225$ [42]).

Газовые молекулы в основном расположены около центра газогидратной полости и никогда не находятся дальше чем 0.5–1.0 \AA от этого центра [42].

Параметры потенциала Кихара используются для определения сферически сглаженной потенциальной функции ячейки $w_{qij}(r)$ [43]:

$$w_{qij}(r) = 2Z_{qj}\varepsilon_i \left[\frac{\sigma_i^{12}}{R_{qj}^{11} \cdot r} \left(B_{qij}^{10} + \frac{a_i}{R_{qj}} B_{qij}^{11} \right) - \frac{\sigma_i^6}{R_{qj}^5 \cdot r} \left(B_{qij}^4 + \frac{a_i}{R_{qj}} B_{qij}^5 \right) \right], \quad (2)$$

где Z_{qj} – координационный номер газогидратной полости.

$$B_{qij}^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_{qj}} - \frac{a_i}{R_{qj}} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_{qj}} - \frac{a_i}{R_{qj}} \right)^{-n} \right], \quad (3)$$

где $n = 4, 5, 10, 11$.

Второй и третий слой молекул воды влияет на стабильность газового гидрата [42], следовательно, общий потенциал ячейки определяется тремя слоями молекул воды:

$$w_{qij}(r) = w_{1ij}(r) + w_{2ij}(r) + w_{3ij}(r), \quad (4)$$

где $w_{1ij}(r)$, $w_{2ij}(r)$, $w_{3ij}(r)$ – вклад в потенциал ячейки первого, второго и третьего слоя молекул воды, соответственно.

Для расчета по уравнению (1) используется радиус трех слоев молекул воды (табл. 1), так как более удаленные слои молекул воды не влияют на общий потенциал газогидратной ячейки [44].

Согласно правилу Лоренца–Бертло [45], параметры взаимодействия газ–вода в газогидратной фазе:

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{H_2O}}{k} \frac{\varepsilon_{газ}}{k}}, \quad (5)$$

где ε_{H_2O} , $\varepsilon_{газ}$ – глубина межмолекулярной потенциальной ямы для молекул воды и газа, соответственно, Дж; $\varepsilon_{H_2O}/k = 102.134$ К [42].

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{H_2O} + \sigma_{газ}}{2}, \quad (6)$$

где $\sigma_{H_2O} = 3.564$ Å [42] – расстояние между центрами молекул воды, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен нулю; $\sigma_{газ}$ – расстояние между центрами молекул газов, при котором потенциал бинарного взаимодействия равен нулю, Å.

$$a_i = \frac{a_{H_2O} + a_{газ}}{2}, \quad (7)$$

где a_{H_2O} , $a_{газ}$ – радиусы взаимодействия ядер молекул воды и газа, соответственно, Å; $a_{H_2O} = 0$ Å [42], так как молекула воды в газогидратной ячейке представляется как точечная молекула с нулевой длиной ядра [46].

Образование газогидратной фазы становится термодинамически возможным в случае, когда $P_w^{0(I)} \leq P_w^{H_2O}$ [47], где $P_w^{0(I)}$ – равновесное давление

паров воды над пустой газогидратной решеткой КС-I, Па; $P_w^{H_2O}$ – равновесное давление паров воды над поверхностью воды, Па [48].

Равновесное давление паров воды над пустой газогидратной решеткой КС-I ($P_w^{0(I)}$) описывается уравнением [49]:

$$\ln P_w^{0(I)} \leq 17.440 - \frac{6003.900}{T}. \quad (8)$$

Критическое условие для образования газогидратной фазы [47]:

$$\ln \left(\frac{P_w^{0(I)}}{P_w^{H_2O}} \right) = \frac{h}{(1+h)m} \ln \left(1 + \sum_i C_{1i} P_i \right) + \frac{1}{(1+h)m} \ln \left(1 + \sum_i C_{2i} P_i \right), \quad (9)$$

где h – соотношение количества больших и малых газогидратных полостей в элементарной газогидратной ячейке ($h = 3.00$ для КС-I) [47]; m – количество молекул воды на одну газогидратную полость ($m = 5.75$ для КС-I) [47]; C_{1i} – константа Ленгмюра для малых газогидратных полостей, 1/Па; C_{2i} – константа Ленгмюра для больших газогидратных полостей, 1/Па; P_i – парциальное давление i -газа, Па.

Доля заполненных газами полостей (Q_{ij}) [40]:

$$Q_{ij} = \frac{C_{ij} P_i}{1 + \sum C_{ij} P_i}. \quad (10)$$

Средняя доля заполненных газами полостей (Q_i):

$$Q_i = \sum_j N_j Q_{ij}, \quad (11)$$

где N_j – доля газогидратных полостей j -типа.

Распределение молекул основного и примесного газов в газогидратных полостях описывается коэффициентом газогидратного распределения (K_i):

$$K_i = x_i/y_i, \quad (12)$$

где x_i – мольная доля i -газа в газогидратной фазе; y_i – мольная доля i -газа в газовой фазе.

После подстановки x_i и y_i из уравнения (12) уравнение для определения коэффициента газогидратного распределения примет вид:

$$K_i = \frac{Q_i \sum P_i}{P_i \sum Q_i}. \quad (13)$$

Коэффициент газогидратного распределения характеризует распределение газовых молекул в газогидратных полостях.

Таблица 2. Параметры потенциала Кихара

Параметры	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	Xe
$\epsilon_{\text{газ}}/k$, К	210	500	480	360
$\sigma_{\text{газ}}$, Å	2.87	2.12	2.55	2.79
$a_{\text{газ}}$, Å	0.26	0.68	0.49	0.25

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета доли заполненных газами полостей (уравнение (10)) и коэффициента газогидратного распределения (13) необходимо определить параметры потенциала Кихара (5)–(7). Отклонения значений экспериментально определенных параметров потенциала Кихара ϵ_i/k для газов CH₄, CO₂, H₂S, Xe составляют 6.24–16.63% [42, 50–53]. Для согласованности экспериментальных и рассчитанных давлений диссоциации используются полученные численным методом значения параметров потенциала Кихара (табл. 2), которые находятся в пределах ошибки (0.22–12.64%) их определения.

Параметры потенциала Кихара влияют на значения констант Ленгмюра, которые позволяют по уравнению (9) рассчитать давление диссоциации гидратообразования. В табл. 3 представлены рассчитанные с использованием параметров потенциала Кихара (табл. 2) константы Ленгмюра для малых и больших газогидратных полостей, а также рассчитанные и экспериментальные индивидуальные давления диссоциации газовых гидратов.

Относительные погрешности (δ) рассчитанных давлений диссоциации газовых гидратов составляют 0.06–0.26% от средних экспериментально определенных (табл. 3), следовательно, полученные параметры потенциала Кихара могут быть использованы для теоретического расчета коэффициентов газогидратного распределения.

Из уравнений (10), (11), (13) для метансодержащих газовых смесей при нормированном увеличении концентрации Xe и уменьшении концентраций остальных газов получены значения доли заполненных газами малых и больших газогидратных полостей, средняя доля заполненных

газами полостей и коэффициент газогидратного распределения (табл. 4–6). Расчет параметров газогидратного равновесия проводился при постоянном давлении, равном давлению диссоциации газовой смеси при максимальной концентрации газа с наибольшим давлением диссоциации газового гидрата CH₄ = 94.85 об. %. Давление Xe было увеличено на 1 кПа, а давления газов CH₄, H₂S, CO₂ были нормированы на постоянное давление газовой смеси.

Таблицы 4–6 показывают, что при нормированном увеличении концентрации Xe и уменьшении концентраций CH₄, H₂S, CO₂, суммарная начальная концентрация (давление) всех газов остается постоянным, однако суммарная концентрация газов в газогидратной фазе увеличивается, так как увеличивается концентрация Xe в газогидратной фазе. Из уравнения (13) следует, что чем больше суммарная доля заполненных газами газогидратных полостей, тем меньше коэффициент газогидратного распределения. Долю заполненных газами малых и больших газогидратных полостей характеризуют значения констант Ленгмюра (рис. 1, 2).

Из рис. 1 и 2 видно, что в рассматриваемых газовых смесях малые и большие газогидратные полости в основном заполнены молекулами H₂S и Xe, т.е. эти молекулы являются лучшими гидратообразователями (имеют низкое давление диссоциации газового гидрата) по сравнению с молекулами CH₄ и CO₂. Давления диссоциации газовых гидратов (9) определяются константами Ленгмюра (1). Адсорбция газов газогидратными полостями в большей степени определяется радиусом взаимодействия ядер молекул (a_i): чем меньше значение a_i , тем больше адсорбция газовых молекул газогидратными полостями. Так как для сферических газовых молекул $a(\text{CH}_4) > a(\text{Xe})$, следовательно, Xe будет адсорбироваться в большей степени газогидратными полостями. В случае несферических газовых молекул $a(\text{CO}_2) > a(\text{H}_2\text{S})$, следовательно, H₂S будет адсорбироваться в большей степени газогидратными полостями.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от concentra-

Таблица 3. Константы Ленгмюра для малых (C_1) и больших (C_2) газогидратных полостей и индивидуальные давления диссоциации газовых гидратов при $T = 273.15$ К

Адсорбированная молекула	C_1 , 1/кПа	C_2 , 1/кПа	$P_{\text{дис}}$, кПа		
			Рассчитанное в нашей работе	Среднее давление (экспериментальные давления)	δ , %
CH ₄	7.86×10^{-3}	6.29×10^{-3}	2625	2626 (2716 [54], 2680 [55], 2482 [56])	0.06
CO ₂	1.78×10^{-2}	1.03×10^{-2}	1268	1270 (1218 [57], 1338 [58], 1310 [59], 1214 [60])	0.19
Xe	1.60×10^{-1}	6.70×10^{-2}	154	154 (154 [61], 155 [62], 153 [24])	0.19
H ₂ S	2.53×10^{-1}	1.07×10^{-1}	96	96 (93 [63], 100 [64], 95 [65])	0.26

Таблица 4. Доля заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средняя доля заполненных газами полостей (Q_i) и коэффициент газогидратного распределения (K_i) для газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{Xe}$ при различных концентрациях (C_i) извлекаемого газа – Xe при $T = 273.15$ К и $P_{\text{смеси}} = 1113.94$ кПа

Газ	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i
CH_4	94.85	35.07	48.44	45.10	0.51	94.76	34.83	48.21	44.86	0.51
H_2S	5.00	59.58	43.45	47.48	10.16	5.00	59.18	43.23	47.22	10.11
Xe	0.15	1.13	0.82	0.89	6.37	0.24	1.79	1.30	1.42	6.34
Σ				93.48					93.51	
CH_4	94.68	34.60	47.97	44.63	0.50	94.59	34.37	47.73	44.39	0.50
H_2S	4.99	58.78	43.02	46.96	10.06	4.99	58.39	42.81	46.71	10.01
Xe	0.33	2.45	1.78	1.95	6.31	0.42	3.09	2.25	2.46	6.28
Σ				93.53					93.56	
CH_4	94.51	34.14	47.50	44.16	0.50	94.42	33.91	47.27	43.93	0.50
H_2S	4.98	58.00	42.60	46.45	9.96	4.98	57.61	42.39	46.20	9.91
Xe	0.51	3.74	2.73	2.98	6.25	0.60	4.37	3.19	3.49	6.22
Σ				93.59					93.62	

Таблица 5. Доля заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средняя доля заполненных газами полостей (Q_i) и коэффициент газогидратного распределения (K_i) для газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ при различных концентрациях (C_i) извлекаемого газа – Xe при $T = 273.15$ К и $P_{\text{смеси}} = 2444.32$ кПа

Газ	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i
CH_4	94.85	82.98	85.53	84.89	0.95	94.81	82.39	85.20	84.49	0.94
CO_2	5.00	9.84	7.26	7.91	1.67	5.00	9.77	7.23	7.87	1.67
Xe	0.15	2.62	1.40	1.70	12.02	0.19	3.32	1.77	2.16	11.96
Σ				94.50					94.52	
CH_4	94.77	81.80	84.87	84.10	0.94	94.73	81.22	84.55	83.72	0.93
CO_2	5.00	9.70	7.21	7.83	1.66	4.99	9.63	7.18	7.79	1.65
Xe	0.23	4.01	2.15	2.61	11.90	0.27	4.69	2.52	3.06	11.84
Σ				94.54					94.56	
CH_4	94.69	80.65	84.23	83.33	0.93	94.65	80.09	83.91	82.95	0.93
CO_2	4.99	9.56	7.15	7.75	1.64	4.99	9.49	7.12	7.72	1.63
Xe	0.31	5.36	2.89	3.50	11.78	0.36	6.02	3.25	3.94	11.73
Σ				94.58					94.60	

ции Xe в различных газовых смесях при постоянных давлениях газовых смесей, соответствующих давлению диссоциации газовой смеси при максимальной концентрации CH_4 .

Из рис. 3 видно, что коэффициент газогидратного распределения Xe существенно зависит от состава газовой смеси и слабо зависит от изменения концентрации Xe. В первой газовой смеси лучшим гидратообразователем является Xe, так как это газ с наименьшим давлением диссоциации газового гидрата ($P_{\text{дис}}(\text{Xe}) < P_{\text{дис}}(\text{CO}_2) < P_{\text{дис}}(\text{CH}_4)$). Лучшим гидратообразователем во второй и третьей газовых смесях является H_2S , так как это газ с наименьшим давлением диссоциации газового гидрата ($P_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{S}) < P_{\text{дис}}(\text{Xe}) < P_{\text{дис}}(\text{CO}_2) < P_{\text{дис}}(\text{CH}_4)$). Следовательно, наиболее эффективно извлечение Xe из газовой смеси $\text{CH}_4 = 94.85$ об. %, $\text{CO}_2 = 5.00$ об. %, $\text{Xe} = 0.15$ об. %.

Таким образом, для эффективного извлечения Xe из природного газа методом газогидратной кристаллизации необходим состав газовой смеси без примесей с близким к Xe давлением диссоциации газового гидрата. Когда в газовой смеси присутствует H_2S с достаточно высокой эффективностью выделяется как Xe, так и H_2S . В связи с этим для выделения преимущественно Xe природный газ должен быть очищен от H_2S или необходимо применять дополнительные методы разделения. Например, возможно использование мембранного газоразделения [18, 66], так как проницаемость благородных газов через промышленные полимерные мембраны типа полидиметилсилоксан (ПДМС) или триацетат целлюлозы (ТАЦ) на два порядка ниже, чем проницаемость H_2S [67]. Также для отделения Xe от следовых примесей могут быть использованы гибридные и комбинированные методы, такие как

Таблица 6. Доля заполненных газами малых (Q_1) и больших (Q_2) газогидратных полостей, средняя доля заполненных газами полостей (Q_i) и коэффициент газогидратного распределения (K_i) для газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ при различных концентрациях (C_i) извлекаемого газа – Xe при $T = 273.15$ К и $P_{\text{смеси}} = 1522.36$ кПа

Газ	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i	$C_i, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_i, \%$	K_i
CH_4	94.85	49.27	61.78	58.65	0.66	94.79	48.93	61.50	58.35	0.66
H_2S	2.50	41.85	27.70	31.24	13.32	2.50	41.56	27.58	31.07	13.25
CO_2	2.50	2.95	2.67	2.74	1.17	2.50	2.93	2.66	2.73	1.16
Xe	0.15	1.58	1.04	1.18	8.36	0.22	2.26	1.49	1.68	8.32
Σ				93.81					93.84	
CH_4	94.73	48.60	61.21	58.06	0.65	94.66	48.26	60.93	57.77	0.65
H_2S	2.50	41.28	27.45	30.91	13.19	2.50	40.99	27.33	30.74	13.12
CO_2	2.50	2.91	2.65	2.71	1.16	2.50	2.89	2.64	2.70	1.15
Xe	0.28	2.93	1.94	2.19	8.27	0.35	3.59	2.38	2.68	8.23
Σ				93.87					93.89	
CH_4	94.60	47.93	60.66	57.48	0.65	94.54	47.61	60.38	57.19	0.64
H_2S	2.49	40.72	27.20	30.58	13.06	2.49	40.44	27.08	30.42	12.99
CO_2	2.49	2.87	2.63	2.69	1.15	2.49	2.85	2.61	2.67	1.14
Xe	0.41	4.25	2.82	3.18	8.19	0.48	4.89	3.26	3.66	8.15
Σ				93.92					93.95	

мембранная колонна [68, 69], газогидратно-мембранное разделение [70] и т.д.

В результате теоретических расчетов установлено, что газогидратные полости заполнены газом не полностью. Средние доли заполненных газами малых и больших газогидратных полостей для рассматриваемых газовых смесей составляют 95.70 и 93.42 об. % соответственно. Для дальнейшего моделирования газогидратной кристаллизации рассмотрим зависимость средней доли заполненных газами полостей от давления газовой смеси $\text{CH}_4 = 94.85$ об. %, $\text{H}_2\text{S} = 2.50$ об. %, $\text{CO}_2 =$

$= 2.50$ об. %, Xe = 0.15 об. %, наиболее приближенной к составу природного газа (табл. 7). Давление газовой смеси увеличивается от давления диссоциации газовой смеси при $T = 273.15$ К до давления диссоциации газового гидрата CH_4 при $T = 273.15$ К.

Из табл. 7 следует, что при увеличении давления газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ от 1522 до 2640 кПа средняя доля заполненных газами полостей увеличивается на 2.69%.

Так как изменение температуры и давления влияет на процесс гидратообразования, рассмот-

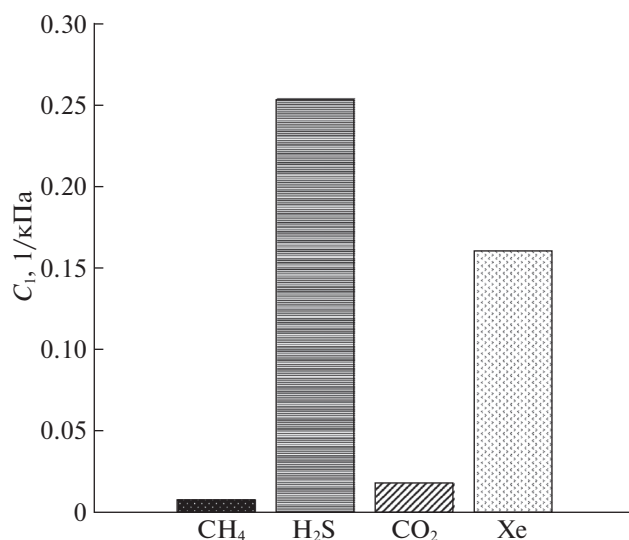


Рис. 1. Константы Ленгмюра для малых газогидратных полостей.

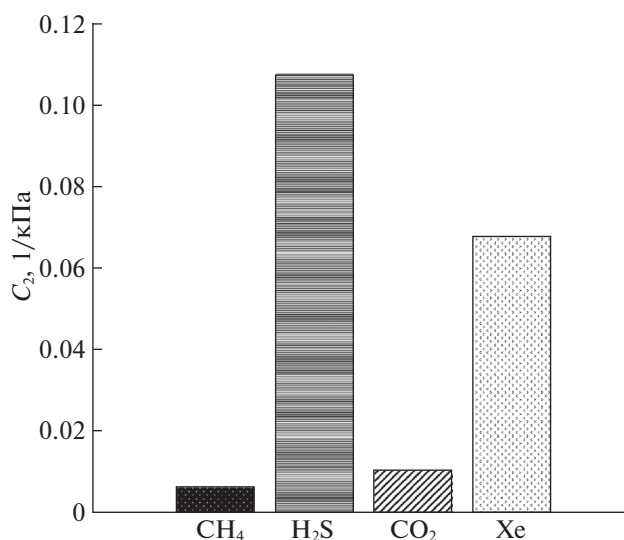


Рис. 2. Константы Ленгмюра для больших газогидратных полостей.

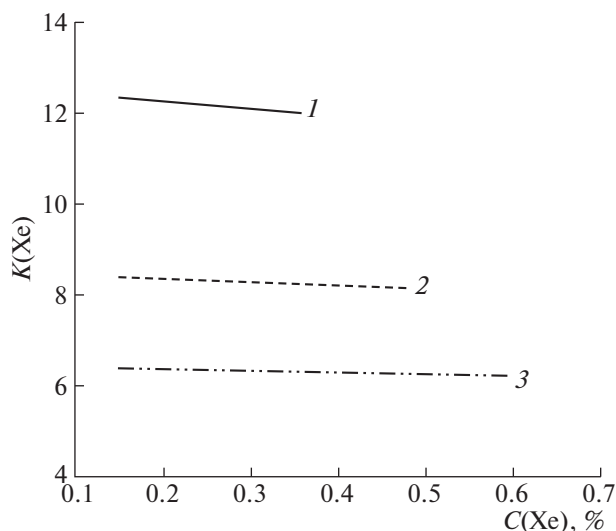


Рис. 3. Зависимости коэффициента газогидратного распределения Xe в различных газовых смесях от концентрации Xe при $T = 273.15$ К; 1 – $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ ($P_{\text{смеси}} = 2444.32$ кПа), 2 – $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ ($P_{\text{смеси}} = 1522.36$ кПа), 3 – $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{Xe}$ ($P_{\text{смеси}} = 1113.94$ кПа).

рим зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от температуры и давления газовой смеси $\text{CH}_4 = 94.85$ об. %, $\text{H}_2\text{S} = 2.50$ об. %, $\text{CO}_2 = 2.50$ об. %, Xe = 0.15 об. % (рис. 4). Давление газовой смеси увеличивается от давления диссоциации газового гидрата до давления диссоциации газового гидрата CH_4 при данной температуре.

При увеличении температуры и давления газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ уменьшается коэффициент газогидратного распределения Xe (рис. 4). В температурном диапазоне 273.15–283.15 К максимальный коэффициент газогидратного распределения Xe равен 8.36 при $P_{\text{смеси}} = 1522$ кПа и $T = 273.15$ К, минимальный коэффициент газогидратного распределения Xe равен 7.93 при $P_{\text{смеси}} = 6199$ кПа и $T = 283.15$ К. Таким образом, при увеличении температуры процесса гидратообразования на 10 К коэффициент газо-

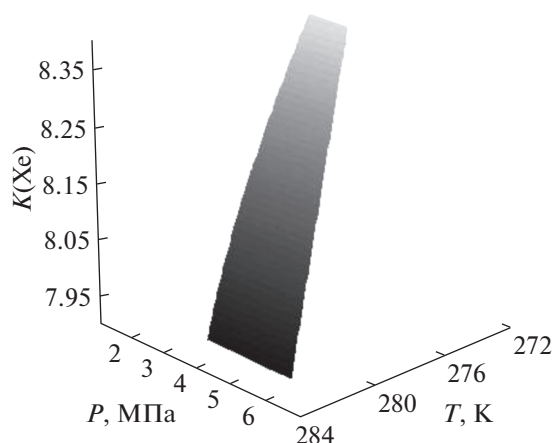


Рис. 4. Зависимость коэффициента газогидратного распределения Xe от температуры и давления газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$.

гидратного распределения Xe уменьшился на 5.42%. Это связано с тем, что при увеличении температуры и давления газовой смеси создаются условия для перехода в газогидратное состояние газов с высоким давлением диссоциации газовых гидратов, например, CH_4 и CO_2 , газовые молекулы перераспределяются в газогидратных полостях.

ВЫВОДЫ

Для определения эффективных условий извлечения Xe из природного газа смоделировано извлечение Xe из метансодержащих газовых смесей. Установлено, что коэффициент газогидратного распределения Xe существенно зависит от состава газовой смеси и слабо зависит от изменения концентрации извлекаемого газа. Установлено, что в газовой смеси $\text{CH}_4 = 94.85$ об. %, $\text{H}_2\text{S} = 2.50$ об. %, $\text{CO}_2 = 2.50$ об. %, Xe = 0.15 об. %, приближенной к составу природного газа, при увеличении давления газовой смеси увеличивается средняя доля заполненных газами полостей. Показано, что для повышения эффективности извлечения Xe необходимо понижать как температуру

Таблица 7. Средняя доля заполненных газами полостей газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Xe}$ от давления газовой смеси при $T = 273.15$ К

$P_{\text{смеси}}$, кПа	CH_4		H_2S		CO_2		Xe		$\sum q_i, \%$
	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	$Q_1, \%$	$Q_2, \%$	
1522	49.27	61.78	41.85	27.70	2.95	2.67	1.58	1.04	93.81
1802	49.61	62.44	42.14	28.00	2.97	2.70	1.59	1.05	94.72
2081	49.86	62.93	42.35	28.22	2.98	2.72	1.60	1.06	95.40
2361	50.05	63.31	42.51	28.39	2.99	2.74	1.61	1.07	95.92
2640	50.20	63.61	42.64	28.53	3.00	2.75	1.61	1.07	96.33

процесса гидратообразования, так и давление процесса гидратообразования до давления диссоциации Хе, а также содержание H_2S должно быть понижено до следового уровня ($\approx 3 \times 10^{-4}$ об. %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта № 17-79-20286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zundu L., Aidong J., Yichuan H., Minwang Q. // Chinese Phys. Lett. 1989. V. 6. № 10. P. 440. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/6/10/003>
- Matsuda O., Yaguchi T. Filling Composition for Incandescent Lamp, and Incandescent Lamp Containing the Same and Its Use. Patent US5432408A, 1995.
- Neiger M., Hoppstock R., Kleiner B. Xenon Short Arc Discharge Lamp. Patent US4937496A, 1990.
- Sanders R.D., Ma D., Maze M. // Br. Med. Bull. 2005. V. 71. № 1. P. 115. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldh034>
- Challoner A.D., Poeschel R.L. Spacecraft with Modulated Thrust Electrostatic Ion Thruster and Associated Method. Patent US4825646A, 1955.
- Gallucci G. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 160. № 1. P. 12011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/160/1/012011>
- Басов Н.Г., Данилычев В.А., Попов Ю.М., Ходкевич Д.Д. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. № 10. С. 473.
- Fontaine J.-P., Pointurier F., Blanchard X., Taffary T. // J. Environ. Radioact. 2004. V. 72. № 1–2. P. 129. <https://doi.org/10.1016/S0265-931X03.00194-2>
- Holloway J.H., Schrobilgen G.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. V. 76. № 15. P. 623. <https://doi.org/10.1039/C39750000623>
- Winters H.F., Coburn J.W. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1063/1.90562>
- Godish T., Davis W.T., Fu J.S. Air Quality. Boca Raton: CRC Press, 2014. 542 p.
- Сметанников В.П., Орлов А.Н., Малинин Н.Н., Семенова О.П. Способ получения ксенонового концентрата из природного горючего газа, продуктов его переработки, включая техногенные отходящие газы, и устройство для его реализации. Патент RU2466086C2, 2010.
- Guo B., Ghalambor A. Natural Gas Engineering Handbook. Houston: Gulf Publishing, 2014. 472 p.
- Callaway M. Material and Method for the Sorption of Hydrogen Sulfide. Patent US8404031B1, 2013.
- Belmabkhout Y., De Weireld G., Sayari A. // Langmuir. 2009. V. 25. № 23. P. 13275. <https://doi.org/10.1021/la903238y>
- Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification. Houston: Gulf Publishing, 1997. 1395 p.
- Akhmetshina A.I., Gumerova O.R., Atlaskin A.A., Petukhov A.N. et al. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 176. P. 92. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.11.074>
- Vorotyntsev V.M. // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 4. P. 259. <https://doi.org/10.1134/S0965544115040106>
- Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Yanbikov N.R. et al. // Chem. Process Eng. 2018. V. 39. № 3. P. 323. <https://doi.org/10.24425/122953>
- Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Trubyanov M.M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. P. 012078. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012078>
- Golombok M., Schoonebeek R. // Energy Technol. 2013. V. 1. № 8. P. 457. <https://doi.org/10.1002/ente.201300066>
- Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press, 2008. 752 p.
- Sergeeva M., Petukhov A., Vorotyntsev I. et al. // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 1. P. 86. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1506806>
- Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
- Duc N.H., Chauvy F., Herri J.M. // Energy Convers. Manag. 2007. V. 48. № 4. P. 1313. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.09.024>
- Suroviseva D., Amin R., Barifcani A. // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. № 9. P. 1752. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.08.016>
- Tajima H., Yamasaki A., Kiyono F. // Energy. 2004. V. 29. P. 1713. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.003>
- Zhong D.-L., Li Z., Lu Y.-Y., Wang J.-L. et al. // Appl. Energy. 2015. V. 158. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.058>
- Seo Y.-T., Kang S.-P., Lee H., Lee C.-S. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2000. V. 17. № 6. P. 659. <https://doi.org/10.1007/BF02699114>
- Zhong D.-L., Daraboina N., Englezos P. // Fuel. 2013. V. 106. P. 425. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2013.01.029>
- Ildyakov A.V., Manakov A.Y., Zavjalov A.P., Bardakhanov S.P. // Chem. Eng. Technol. 2011. V. 34. № 10. P. 1733. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000513>
- He S., Liang D., Li D., Ma L. // Chem. Eng. Technol. 2011. V. 34. № 8. P. 1228. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000548>
- Lee E.K., Lee J.D., Lee H.J., Lee B.R. et al. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 20. P. 7723. <https://doi.org/10.1021/es901350v>
- Gholipour Zanjani N., Zarringhalam Moghaddam A., Nazari K., Mohammad-Taheri M. // Chem. Eng. Technol. 2012. V. 35. № 11. P. 1973. <https://doi.org/10.1002/ceat.201200089>
- Davidson D.W. // Water: a comprehensive treatise. 1973. V. 2. P. 115.
- Yuhara D., Barnes B.C., Suh D., Knott B.C. et al. // Faraday Discuss. 2015. V. 179. P. 463. <https://doi.org/10.1039/C4FD00219A>
- Jung J.-W., Santamarina J.C. // J. Cryst. Growth. 2012. V. 345. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2012.01.056>
- Kirchner M.T., Boese R., Billups W.E., Norman L.R. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 30. P. 9407. <https://doi.org/10.1021/JA049247C>

39. Jeffrey G.A., McMullan R.K. // Prog. Inorg. Chem. 1967. V. 8. P. 43.
<https://doi.org/10.1002/9780470166093.ch2>
40. van der Waals J.H., Platteeuw J.C. // Adv. Chem. Phys. 1959. V. 2. P. 3.
<https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1>
41. Platteeuw J.C., van der Waals J.H. // Mol. Phys. 1958. V. 1. № 1. P. 91.
<https://doi.org/10.1080/00268975800100111>
42. Holder G.D., John V.T. // Fluid Phase Equilib. 1983. V. 14. P. 353.
<https://doi.org/10.1016/0378-381283.80141-1>
43. John V.T., Holder G.D. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 13. P. 1811.
<https://doi.org/10.1021/j150613a010>
44. John V.T., Holder G.D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 4. P. 455.
<https://doi.org/10.1021/j100393a008>
45. Holder G.D., Hand J.H. // AIChE J. 1982. V. 28. № 3. P. 440.
<https://doi.org/10.1002/aic.690280312>
46. McKoy V., Sinanoglu O. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 12. P. 2946.
<https://doi.org/10.1063/1.1733625>
47. Barrer R.M., Stuart W.I. // Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci. 1957. V. 243. № 1233. P. 172.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0213>
48. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. Oxford: McGraw-Hill, 1999. 1424 p.
49. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: Marcel Dekker, 1998. 757 p.
50. Avlonitis D. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. № 8. P. 1161.
<https://doi.org/10.1016/0009-250994.85087-9>
51. Martín A., Peters C.J. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 1. P. 422.
<https://doi.org/10.1021/jp8074546>
52. Tee L.S., Gotoh S., Stewart W.E. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966. V. 5. № 3. P. 363.
<https://doi.org/10.1021/i160019a012>
53. John V.T., Papadopoulos K.D., Holder G.D. // AIChE J. 1985. V. 31. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.1002/aic.690310212>
54. Nixdorf J., Oellrich L.R. // Fluid Phase Equilib. 1997. V. 139. № 1–2. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/S0378-381297.00141-6>
55. Adisasmito S., Frank R.J., Sloan E.D. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. № 1. P. 68.
<https://doi.org/10.1021/je00001a020>
56. Smelik E.A., King H.E. // Am. Mineral. 1997. V. 82. № 1–2. P. 88.
<https://doi.org/10.2138/am-1997-1-211>
57. Vlahakis J.G., Chen H.-S., Suwandi M.S., Barduhn A.J. // Syracuse Univ. Res. Dev. Rep. 1972. V. 14. P. 180.
58. Ohgaki K., Makihara Y., Takano K. // J. Chem. Eng. Japan. 1993. V. 26. № 5. P. 558.
<https://doi.org/10.1252/jcej.26.558>
59. Fan S.-S., Guo T.-M. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 4. P. 829.
<https://doi.org/10.1021/JE990011B>
60. Goel N. // J. Pet. Sci. Eng. 2006. V. 51. № 3–4. P. 169.
<https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2006.01.005>
61. Ewing G.J., Ionescu L.G. // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. № 4. P. 367.
<https://doi.org/10.1021/je60063a006>
62. Makogon T.Y., Mehta A.P., Sloan E.D. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 2. P. 315.
<https://doi.org/10.1021/je950126p>
63. Selleck F.T., Carmichael L.T., Sage B.H. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 9. P. 2219.
<https://doi.org/10.1021/ie50513a064>
64. Carroll J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2014. 340 p.
65. Lundgaard L., Mollerup J.M. // Fluid Phase Equilib. 1991. V. 70. № 2–3. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/0378-381291.85034-R>
66. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 538 p.
67. Mark J.E. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford University Press, Inc., 1999. 1040 p.
68. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Буковский М.В. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 196.
<https://doi.org/10.1134/S2218117218030021>
69. Hwang S.-T., Yuen K.H., Thorman J.M. // Sep. Sci. Technol. 1980. V. 15. № 4. P. 1069.
<https://doi.org/10.1080/01496398008076288>
70. Воротынец В.М., Малышев В.М., Воротынец И.В., Батталов С.В. // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 4. С. 463.
<https://doi.org/10.7868/S0040357116040163>