**Исследование фазовых превращений в процессе гидратообразования в системе "жидкий фреон - эвтектический раствор"**

***Решетникова В.Р.1***

*Студент, 2 курс бакалавриата*

*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
Институт естественных наук, Якутск, Россия*

*E-mail: vikiresh2005@gmail.com*

Гидратообразование — экзотермический фазовый процесс, осуществляемый при формировании соединений включения между молекулами газов и водными растворами/льдом. Этот процесс потенциально может найти применение во многих технологических стадиях, например, при водоподготовке (обессоливание и концентрирование), и считается основой перспективным методам [1]. Таким образом, на пути к разработке данных методов требуется знание физико-химических основ образования и диссоциации газовых гидратов. И если формирование гидратов из газообразных гидратообразователей изучено во многих работах [2], то жидкофазные превращения исследованы недостаточно.

Цель работы: исследование фазовых превращений в процессах образования и разложения гидратов фреона из жидких реагентов.

Объектом исследования являлись гидраты фреона марки R134a (1,1,1,2–тетрафторэтан), полученные в среде 30 мас. % раствора хлорида кальция. Выбор гидратообразователя диктовался его низким давлением насыщенных паров, которое составляет 2.92 бар при 0 °С и высокой температурой кипения (Ткип = –24.2 °С) среди всех марок фреонов [3]. Фазовые превращения в системе "фреон–раствор" изучали на микро–ДСК в два цикла «охлаждения–нагрева». Условия гидратообразования в ДСК–ячейке выбирались исходя из соображений о жидкофазном гидратообразовании и составляли: избыточное давление фреона 0.15 МПа, минимальная температура 246 К, скорость охлаждения/нагревания 0.25 К/мин.

Полученные результаты калориметрии приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов, энтальпии, энтропии и степени превращения воды в гидрат в системе «фреон – раствор CaCl2 (30 мас. %)»

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Цикл  | Ткр, °С | ΔкрН, Дж·г–1 H2O | Sпл, Дж·г–1 H2O·К–1 | Тпл, °С | ΔплН, Дж·г–1 H2O | Sпл, Дж·г–1 H2O·К–1 |
| I | 8.9 | –21.7 | –0.077 | 12.9 | 169.4 | 0.592 |
| II | 12.8 | –47.9 | –0.167 | 13.1 | 169.7 | 0.593 |
| III | 12.9 | –44.4 | –0.155 | 13.1 | 169.8 | 0.593 |

ДСК–исследования показали, что в процессе понижения температуры происходит сначала образование гидрата фреона при температуре 264 К, затем в районе –17,8 °С протекает конденсация избыточного фреона в жидкую фазу, которая завершается при –23 °С. Раствор при этом не кристаллизуется, т.к. температура кристаллизации эвтектического раствора ниже экспериментальной и составляет –51 °С. Установлено, что предыстория раствора также влияет на температуры фазовых переходов.

*Автор приносит благодарности своему научному руководителю, доценту химического отделения ИЕН СВФУ, к.х.н. Корякиной В.В., а также в.н.с. Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ, к.т.н. Семенову М.Е., за помощь в проведении экспериментов и ценным советом.*

**Литература**

1. Фрог, Б.Н. Водоподготовка: уч. пособие для вузов. / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко / М.: Издательство МГУ, 1996. – 680 с.

2. Sloan, E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases. / E.D. Sloan, C.A. Koh. Boca Raton: CRC Press. 2007. 752 p.

3. Мааке В. Учебник по холодильной технике / В. Мааке, Г. Ю. Эккерт, Жан-Луи Кошпен / М.: Издательство МГУ, 1993. – 1142 с.