

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ФРЕОН R-142В–РАСТВОР NaCl

А.М.Алиев, Р.Ю.Юсифов, А.А.Сарыджанов,  
А.З.Тахиров, А.Р.Кулиев, Ю.Г.Юсифов

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

*На основе кинетических закономерностей процесса гидратообразования в системе фреон R-142В–раствор NaCl и предложенного механизма протекания реакции была разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса. Результаты проведенных исследований показали, что кинетическая модель, составленная на основе механизма, удовлетворительно описывает кинетические данные.*

Одной из актуальнейших проблем современности является опреснение минерализованных вод. Не обладают достаточным количеством пресной воды и отдельные регионы Азербайджана, в первую очередь Абшеронский полуостров, где значительная часть ресурсов природной пресной воды используется с целью водоснабжения промпредприятий.

В настоящее время обоснована целесообразность использования газогидратного метода опреснения морской воды (низкие энергозатраты, следовательно, высокий энергетический КПД – около 15% при опреснении и 20-25% при концентрировании солевых растворов) с целью применения ее в промышленности и высвобождения природной пресной воды для нужд населения.

Гидратообразующими свойствами обладают вещества, весьма различные по своей химической природе [1,2], в этом аспекте благоприятным агентом для опреснения соленых вод является фреон R-142В, который имеет высокую температуру и низкое давление ВИТ (верхняя инвариантная точка), нерастворимость в воде и высокую скорость гидратообразования.

Для создания научных основ оптимального проектирования установки большой единичной мощности опреснения морской воды газогидратным методом с применением в качестве агента фреона-R142В нами разработана экспериментальная методика исследования процессов гидратообразования с применением атомно-абсорбционного спектрометра [3,4]. На основе полученных экспериментальных данных составлена диаграмма состояния Р-Т системы фреон R-142В–раствор NaCl [5]. Найдены условия, обеспечивающие интенсивное гидратообразование в системе фреон R-142В–раствор NaCl [3]. Также, применяя теоретический и электронно-микроскопический методы, были определены распределения размеров частиц газового гидрата, образовавшихся в системе R-142В – вода [6].

Исходя из вышеизложенного, на основе анализа экспериментальных данных предложена гипотеза о механизме протекания реакции гидратообразования [7].

Применяя метод квазистационарных состояний, выведено кинетическое уравнение, соответствующее этому механизму.

$$r_{\text{гидрат}} = \frac{K_1^* + K_2^* \left\{ (H_2O)_n A \right\}^{\text{гидрат}}}{K_{-1} + K_{+2} \{A\}} \{A\} - K_{-2} \left\{ (H_2O)_n A \right\}^{\text{гидрат}} \quad (1)$$

где  $K_1^*$ ,  $K_2^*$ ,  $K_{-1}$ , и  $K_{+2}$ ,  $K_{-2}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций.

Текущую ( $\{A\}$ ) и начальную ( $\ln C_{\phi}^0$ ) концентрацию фреона в воде можно определить по формуле [8]:

$$\{A\} = C_{\phi}^0 - \{(H_2O)_n A\}^{\text{гидрат}}; \ln C_{\phi}^0 = 0,6382P + \frac{0,6503}{T} \quad (2)$$

$\ln C_{\phi}^0$  – начальная концентрация фреона R-142B в воде;

P – давление в системе, атм;

T – температура процесса, К;

$\{(H_2O)_n A\}$  – концентрация газового гидрата в растворе.

При изучении влияния температуры и давления в процессе гидратообразования на производительность кристаллизатора было найдено (табл.1.), что уменьшение температуры при всех изученных давлениях приводит к увеличению скорости реакции гидратообразования, что можно объяснить увеличением движущей силы процесса – ( $\Delta T$ ), а также увеличением равновесной концентрации агента в растворе – ( $C_A$ ). Сопоставление

данных при одинаковых температурах, но разных давлениях показывает, что увеличение давления при заданной температуре приводит к увеличению скорости реакции, что можно объяснить увеличением равновесной концентрации агента в растворе. Также увеличение времени реакции уменьшает скорость реакции при всех изученных температурах и давлениях протекания реакции.

**Табл.1.** Влияние температуры и давления в процессе гидратообразования на производительность кристаллизатора. Количество ионов натрия в исходном растворе (NaCl-1.5 вес.%) составляет 6104 ppm.

τ,сек.	P=0.5 атм.				P=0.7 атм.				P=0.9 атм.			
	t=1 °C		t=2 °C		t=2 °C		t=3 °C		t=2 °C		t=3 °C	
	ppm	Q	ppm	Q	ppm	Q	ppm	Q	ppm	Q	ppm	Q
60	6138	0.092	6135.5	0.085	6152	0.13	6147	0.117	6308	0.538	6305	0.53
120	6259	0.206	6244	0.187	6292	0.25	6243	0.185	6315	0.278	6305	0.265
180	6363	0.226	6352	0.217	6457	0.303	6388	0.247	6324	0.193	6309	0.18
240	6380	0.18	6358	0.154	6665	0.351	6541	0.278	6322	0.144	6309	0.135
300	6376	0.142	6358	0.133	6707	0.301	6641	0.27	6309	0.108	6310	0.109
360	6356	0.11	6351	0.108	6723	0.256	6655	0.23	6321	0.095	6325	0.097

На основе экспериментальных данных, представленных в табл.1, определены

численные значения кинетических параметров уравнения (1), которые приведены в табл.2.

**Табл. 2.** Параметры кинетической модели

P <sub>атм</sub>	K <sub>1</sub> <sup>*</sup>		K <sub>2</sub> <sup>*</sup>		K <sub>-1</sub>		K <sub>+2</sub>		K <sub>-2</sub>	
	ln k <sub>10</sub> <sup>*</sup>	E <sub>1</sub> <sup>*</sup> кал/моль	ln k <sub>20</sub> <sup>*</sup>	E <sub>2</sub> <sup>*</sup> кал/моль	lnk <sub>-10</sub>	E <sub>-1</sub> кал/моль	lnk <sub>+20</sub>	E <sub>+2</sub> кал/моль	lnk <sub>-20</sub>	E <sub>-2</sub> кал/моль
0.5	-1.088	144.6	1.6733	-1848.3	1.6532	-295.5	1.9645	-1925.5	2.485	2530.0
0.7	-0.7169	457.2	1.298	-1533.8	-0.05516	-1624.4	1.8759	-1960.8	2.1289	1965.9
0.9	-0.9325	81.1	0.0595	-744.0	0.5868	-1614.0	1.6723	-1892.4	1.143	2570.7

Изменение численных значений констант скоростей, входящих в кинетическое уравнение (1), в зависимости от общего давления (P) в системе может создать трудности при использовании уравнения (1) в математической модели процесса. Изменение численных значений констант скоростей с изменением общего давления в системе можно объяснить сложным характером влияния общего давления на скорость реакции. Увеличение общего давления в системе, с одной стороны увеличивает концентрацию агента в

системе согласно уравнению (2), что приводит к увеличению скорости реакции. Кроме того, согласно диаграмме состояния P-T, увеличение общего давления в системе при заданной рабочей температуре увеличивает движущую силу процесса  $\Delta T = T_p - T$ , что в свою очередь увеличивает скорость реакции.

Учитывая механизм влияния общего давления на скорость реакции, константы скоростей уравнения (1) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 K_1^* &= e^{k_{10}^* - E_1^*/RT - V_1(P-1)/R_1T} \\
 K_2^* &= e^{k_{20}^* - E_2^*/RT - V_2(P-1)/R_1T} \\
 K_{-1} &= e^{k_{-10} - E_{-1}/RT - V_3(P-1)/R_1T} \\
 K_{+2} &= e^{k_{+20} - E_{+2}/RT - V_4(P-1)/R_1T} \\
 K_{-2} &= e^{k_{-20} - E_{-2}/RT - V_5(P-1)/R_1T},
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где  $R=1,987$  кал/моль·К,  $R_1=82,06$  см<sup>3</sup>атм/моль·К.

В табл. 3 представлены численные значения кинетических параметров уравнения (1) с учетом выражений (3) для констант скоростей. Оценка параметров системы кинетических уравнений (1,2) осуществлялась на РС в операционной системе Windows XP с применением оптимизационных методов «Скользящего допуска» и «Пауэла» [9].

определены численные значения кинетических параметров.

$$F = \sum_{i=1}^N \left( \frac{X_i^3 - X_i^p}{X_i^3} \right)^2,$$

где N – число экспериментов,  $X_i^3$ ,  $X_i^p$  – соответственно экспериментальные и расчетные значения степени превращения воды в гидраты.

На основе экспериментальных данных с использованием целевой функции были

**Табл. 3.** Численные значения кинетических параметров

$k_{10}^* = -1.751$	$k_{20}^* = 0.7493$	$k_{-10} = 0.50401$	$k_{+20} = -0.1992$	$k_{-20} = 4.0808$
$E_1^* = 1397.2$ кал/моль	$E_2^* = 1712.2$ кал/моль	$E_{-1} = 1738.5$ кал/моль	$E_{+2} = 2001.3$ кал/моль	$E_{-2} = 1986.1$ кал/моль

При заданных в табл. 3 численных значениях кинетических параметров кинетической модели относительная погрешность экспериментальных и расчетных кинетических данных не превышала 10%.

**ЛИТЕРАТУРА**

- Кульский Л.А. и др. Новые методы опреснения воды. Киев: Наукова Думка. 1974. 191 с.

- Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение, их образование и использование. М.: Недра. 1985. 280 с.
- Алиев А.М., Юсифов Р.Ю., Кулиев А.Р., Юсифов Ю.Г. // Прикладная химия. т. LXXXI. №4. Санкт-Петербург. 2008. С. 550.

4. Алиев А.М., Юсифов Р.Ю., Сарыджанов А.А. и др. // Азерб. хим. журнал 2007. №1. С.12.
5. Юсифов Р.Ю., А.Р.Кулиев, Ю.Г.Юсифов, А.З.Тахиров. // Химические проблемы. 2006. №3. С.582.
6. Юсифов Р.Ю., Тахиров А.З. // Химические проблемы. №4. 2007. С.817.
7. Алиев А.М., Юсифов Р.Ю., Сарыджанов А.А. и др. // Доклады НАН Азербайджана. 2007. т.LXIII, №1. С.35.
8. Мельвин-Хьюз Е.А. Равновесия и кинетика реакций в растворах. М.: Химия. 1975. С.52.
9. Шахтагинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И. Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. Баку: «Элм». 1985. С.260.

***FREON R-142B–NaCl MƏHLULU SİSTEMİNDƏ HİDRAT  
ƏMƏLƏGƏLMƏ PROSESİNİN KİNETİK MODELİ***

*A.M.Əliyev, R.Y.Yusifov, Ə.Ə.Sarıcanov, A.Z.Tahirov, A.R.Quliyev, Y.H.Yusifov*

*Freon R-142–NaCl məhlulu sistemində hidrat əmələgəlmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və təklif olunan reaksiyanın axma mexanizminin ehtimallı sxemi əsasında prosesin nəzəri əsaslandırılmış kinetik modeli işlənilib-hazırlanmışdır. Aparılmış tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, mexanizm əsasında qurulmuş kinetik model kinetik dəlilləri kifayət dərəcədə əks etdirir.*

***THE KINETIC MODEL OF HYDRATEFORMATION PROCESS  
IN THE SYSTEM FREON R-142B-NaCl SOLUTION***

*A.M.Aliyev, R.Y.Yusifov, A.A.Sarijanov, A.Z.Tahirov,  
A.R.Quliyev, Y.H.Yusifov*

*A theoretically substantiated kinetic model has been developed on the basis of kinetic regularities of hydrate formation within the system Freon R-142B-NaCl and the suggested mechanism of reaction course.*