

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ РАЗРАБОТКЕ И ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ

© 2019 г. В. П. Данилов^{1, *}, Е. А. Фролова¹, Д. Ф. Кондаков¹, Л. Б. Свешникова¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: vpdanilov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

Показана целесообразность применения физико-химического анализа при разработке и исследовании противогололедных реагентов. Описана методология, использованная при разработке новых противогололедных реагентов, включающая критерий выбора солей, методику исследования фазовых равновесий в водно-солевых системах (визуально-политермический анализ), определение противогололедных свойств солей и солевых композиций (температуры эвтектики и плавящей способности). Предложен критерий количественной оценки эффективности противогололедных реагентов — плавящая способность реагента по отношению ко льду при различных температурах. Приведены данные о фазовых равновесиях в двойных и тройных водно-солевых системах при температурах ниже 0°C и данные о новых разработанных противогололедных реагентах, включающие состав реагентов, параметры эвтектик, образуемых со льдом (температуру и концентрацию раствора) и плавящую способность реагентов по отношению ко льду при температурах –5, –10 и –20°C.

Ключевые слова: фазовые равновесия, водно-солевые системы, низкотемпературные эвтектики, плавящая способность

DOI: 10.1134/S0044457X1909006X

ВВЕДЕНИЕ

Применение методов физико-химического анализа при исследовании эффективности существующих и разработке новых противогололедных реагентов, как показывают наши исследования [1–13], позволяет проводить эти работы на хорошей научной основе. В настоящее время, судя по научным публикациям [13–19], при разработке и исследовании противогололедных реагентов физико-химический анализ, как правило, не применяется.

При исследовании противогололедных свойств солей и разработке противогололедных реагентов на их основе возникает вопрос, какие физические свойства солей определяют их способность эффективно понижать температуру замерзания раствора по сравнению с растворителем.

Существует криоскопическая формула: $\Delta t = kc$, по которой достичь существенного понижения температуры замерзания солевого раствора по сравнению с растворителем можно повышением концентрации раствора, поэтому необходимым условием для выбора солей при разработке противогололедных реагентов является их хорошая растворимость в воде. К солям с хорошей растворимостью, как известно, относятся хлориды, нитраты, ацетаты и формиаты щелочных и щелочноземельных металлов.

В качестве противогололедных реагентов, как правило, используются либо хорошо растворимые индивидуальные соли (хлориды, нитраты, ацетаты и формиаты щелочных и щелочноземельных металлов), либо их смеси, которые характеризуются достаточно низкими температурами эвтектик в системах реагент–вода. К таким солям относятся ацетат калия с температурой эвтектики –62°C и формиат калия с температурой эвтектики –55°C. На основе ацетата и формиата калия разработаны и применяются на аэродромах жидкие противогололедные реагенты. Что касается твердых реагентов, в настоящее время на аэродромах России применяются формиат натрия, реагент НКММ (нитраты кальция, магния, мочевины), представляющий собой смесь двух комплексных соединений — нитратов кальция и магния с мочевиной. За рубежом (в США, Канаде, Европейских государствах) в качестве противогололедных реагентов применяются хлорид магния и его растворы, хлорид натрия, мочевины и ацетат магния-кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разработки противогололедных реагентов на основе солевых композиций нами изучены фа-

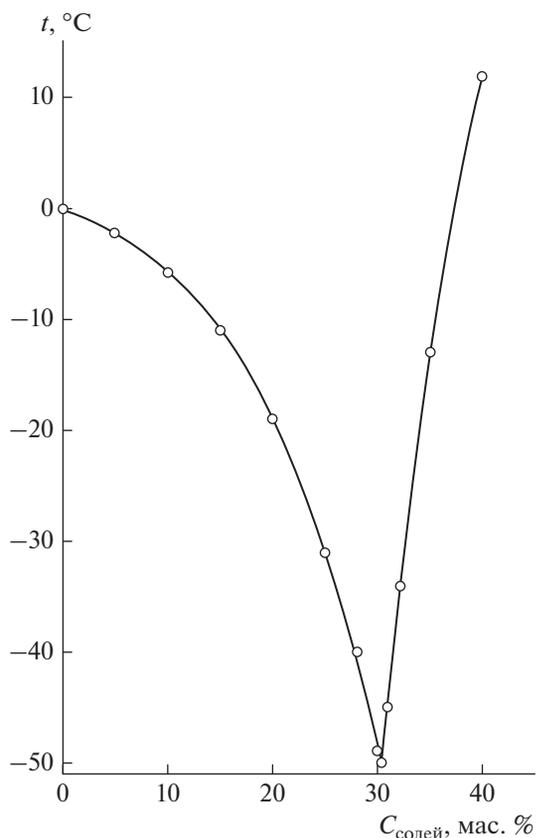


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CaCl₂-H₂O.

зовые равновесия в разрезах водно-солевых систем, содержащих две или более соли при температурах ниже 0°C. В качестве метода исследования использовали визуально-политермический анализ [3]. Соотношение солевых компонентов в разрезах систем варьировалось от 3 : 1 до 1 : 3. Целью исследования являлось определение температур низкотемпературных эвтектик в системах

соль (соли)–вода при различном соотношении компонентов и построение политерм плавления (кристаллизации) льда в этих системах при температурах ниже 0°C. По этим политермам рассчитывали плавящую способность солей и солевых композиций при разных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использованная в наших работах экспериментальная методика не дает возможности выявить полную картину фазовых равновесий, включающую области кристаллизации различных солей и льда на диаграмме состав–свойства, но позволяет определить минимальные (наиболее низкие) температуры эвтектик, образуемых солью или солевой композицией со льдом.

Результаты эксперимента представлены в виде диаграммы фазовых равновесий, изображенной на рис. 1, или в виде табличных данных (табл. 1, 2).

В качестве примера приведем результаты исследования фазовых равновесий в системе формиат натрия–карбамид–вода [13].

В этой системе весовое соотношение формиата натрия и карбамида варьировалось от 3 : 1 до 1 : 3. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как следует из приведенных данных, варьирование соотношений солевых компонентов позволило определить минимальную (наиболее низкую) температуру эвтектики (–22°C), образуемой солевой композицией со льдом, при содержании солей в растворе 36% и весовом соотношении формиата натрия и карбамида 1 : 1.

Для оценки эффективности противогололедных реагентов мы предложили сравнивать их плавящую способность по отношению ко льду при определенных температурах (–5 и –10°C) в равновесных условиях. Плавящую способность рассчитывали из данных по фазовым равновесиям в системе реагент–вода по формуле: $A_i = (100 - C_i)/C_i$, где

Таблица 1. Данные о характеристиках эвтектик в водных системах, содержащих карбамид, формиат натрия и реагент НКММ, и плавящей способности по отношению ко льду солей, карбамидно-формиатных композиций и реагента НКММ

Система	Характеристика эвтектик		Плавящая способность по отношению ко льду, г/г		
	t, °C	C, мас. %	–5°C	–10°C	–20°C
CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O	–11.5	33.0	4.7	2.3	0
HCOONa–H ₂ O	–16.0	24.7	9.1	4.7	0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (3 : 1)–H ₂ O	–16.0	34.0	6.1	3.2	0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (2 : 1)–H ₂ O	–18.0	34.0	6.1	3.2	0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (1 : 1)–H ₂ O	–22.0	36.0	6.4	3.7	2.0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (1 : 2)–H ₂ O	–19.0	30.0	7.3	4.3	0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (1 : 3)–H ₂ O	–18.0	27.0	8.1	4.6	0
НКММ	–22.0	55.0	4.3	2.0	1.0

Таблица 2. Данные о понижении температуры эвтектики в тройных системах

Система	Характеристика эвтектик солевая композиция–вода		Плавающая способность композиции, г/г		
	t , °C	C , мас. %	–5°C	–10°C	–20°C
Ca(NO ₃) ₂ –Mg(NO ₃) ₂ (1 : 1)–H ₂ O	–41.0	40.0	6.8	4.0	2.4
Mg(NO ₃) ₂ –H ₂ O	–31.2	32.2	7.7	4.5	2.7
Ca(NO ₃) ₂ –H ₂ O	–29.0	42.0	5.7	3.2	2.1
CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O	–11.5	33.0	4.7	2.3	0
HCOONa–H ₂ O	–16.0	24.7	9.1	4.7	0
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (1 : 1)–H ₂ O	–22.0	36.0	6.4	3.7	1.9
CH ₃ COONa –H ₂ O	–18.0	23.0	9.0	5.1	0
HCOONa–H ₂ O	–16.0	24.0	9.0	4.7	0
CH ₃ COONa + HCOONa (1 : 1)–H ₂ O	–22.0	27.0	10.1	5.4	3.0

Таблица 3. Разработанные в ИОНХ РАН противогололедные реагенты

Состав реагента	Параметры эвтектики со льдом		Плавающая способность реагента г/г при температуре			t_{\min} применения, °C
	t , °C	C , мас. %	–5°C	–10°C	–20°C	
НКММ	–22.0	55.0	4.3	2.0	1.0	–15
НКММ + 40% Mg(CH ₃ CO ₂)	–30.0	50.0	5.7	3.0	1.5	–25
Mg(NO ₃) ₂ + Ca(NO ₃) ₂ (1 : 1)	–41.0	40.0	6.8	4.0	2.4	–35
Mg(NO ₃) ₂ · Ca(NO ₃) ₂ · 2.7H ₂ O	–38.0	48.0	5.7	3.2	1.9	–32
Ca(NO ₃) ₂ безводный	–29.0	42.0	5.7	3.2	2.1	–20
CO(NH ₂) ₂ + HCOONa (1 : 1)	–22.0	36.0	6.4	3.7	1.9	–19
CH ₃ COONa + HCOONa (1 : 1)	–22.0	27.0	10.1	5.45	3.0	–19
NaNO ₃ + CH ₃ COONa (1 : 1)	–24.5	40.0	8.0	4.26	2.3	–21
Mg(CH ₃ CO ₂) + NaCl (1 : 1)	–26.0	27.2	10.0	5.7	3.2	–22

A_t – плавающая способность при температуре t , C_t – концентрация реагента в растворе. Этот критерий позволяет сравнивать эффективность различных противогололедных реагентов.

При разработке противогололедных реагентов на основе солевых композиций нами исследованы фазовые равновесия при температурах ниже 0°C в разрезах в широком круге двойных (соль–вода), тройных (две соли–вода) и четверных (три соли–вода) систем, включающих хлориды, нитраты, карбонаты, ацетаты и формиаты щелочных и щелочноземельных металлов с целью нахождения низкотемпературных эвтектик [1–12].

Применение физико-химического анализа позволило обнаружить в ряде тройных систем полезное явление: понижение температуры двойной эвтектики по сравнению с эвтектиками в составляющих двойных системах соль–вода. Это понижение температуры эвтектики позволяет расширить рабочий температурный интервал противогололедных реагентов, состоящих из двух

солей, т.е. дает возможность применять их при более низких температурах по сравнению с реагентами, включающими одну соль (табл. 2).

Поскольку к противогололедным реагентам, предназначенным для применения на аэродромах, предъявляется ряд специальных требований (они не должны вызывать коррозии металлов, авиационных сплавов и цементобетона, т.е. взлетно-посадочных полос), все разрабатываемые реагенты должны подвергаться коррозионным испытаниям по отношению к металлам и цементобетону.

В наших работах такие испытания были выполнены совместно с ВИАМ и Испытательным центром ООО “Опытное”. При обнаружении коррозионных свойств по отношению к металлам в состав реагентов вводили ингибиторы коррозии.

В заключение представляем перечень разработанных нами противогололедных реагентов (табл. 3).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 39 “Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Orlova V.T. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 422. [*Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Орлова В.Т. и др.* // Хим. технология. 2012. Т. 13. № 5. С. 257.] <https://doi.org/10.1134/S0040579513040076>
2. *Achkeeva M.V., Romanuk N.V., Frolova E.A. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. P. 481. [*Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Фролова Е.А. и др.* // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 139.] <https://doi.org/10.1134/S0040579515040028>
3. *Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 193.
4. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 5. P. 528. [*Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 134.] <https://doi.org/10.1134/S0040579512050028>
5. *Achkeeva M.V., Romanuk N.V., Avdyushkina L.I. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 4. P. 461. [*Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Авдюшкина Л.И. и др.* // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 4. С. 193.] <https://doi.org/10.1134/S0040579514040022>
6. *Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др.* // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 6. С. 321.
7. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Nikolaev V.V. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 5. P. 719. [*Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др.* // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 8. С. 449.] <https://doi.org/10.1134/S004057951505005X>
8. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 480. [*Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 2. С. 87.] <https://doi.org/10.1134/S0040579516040084>
9. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Avdyushkina L.I. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 524. [*Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшкина Л.И. и др.* // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 6. С. 242.] <https://doi.org/10.1134/S0040579517040066>
10. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдюшкина Л.И. и др.* // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 15.
11. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 859. [*Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф.* // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 8. С. 338.] <https://doi.org/10.1134/S004057951805007X>
12. *Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 3. С. 9.
13. *Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Фролова Е.А. и др.* // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 2. С. 61.
14. *Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 7. С. 296. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-7-296-302>
15. *Данилов В.П.* // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 13. С. 589. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-589-595>
16. *Борисюк Н.В.* // Зимнее содержание городских дорог. М., 2005. С. 115.
17. *Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестаченко А.Ю.* // Дороги и мосты. 2016. № 2 (36). С. 5.
18. *Орлов В.А.* Теория и практика борьбы с гололедом. М.: Воздушный транспорт, 2010.
19. *Васильев А.П., Ушаков В.В.* Анализ современного зарубежного опыта зимнего содержания дорог и разработка предложений по его использованию в условиях России. М.: Информавтор, 2003. 60 с.