

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541/123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ
КАЛИЯ–ГЛИЦЕРИН–ВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...–62°C

© 2021 г. Е. А. Фролова^a, Д. Ф. Кондаков^a, Л. Б. Свешникова^a, В. П. Данилов^a, *

^aИнститут 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 20.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 05.11.2020 г.

Методом визуально-политеческого анализа исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–глицерин–вода при температурах 0...–62°C. Соотношение ацетата калия и глицерина в разрезах варьировалось от 3 : 1 до 1 : 3. Выявлены композиции, перспективные в качестве новых противогололедных реагентов с хорошей плавящей способностью по отношению ко льду, образующие низкотемпературные эвтектики.

Ключевые слова: противогололедные реагенты, плавящая способность, низкотемпературные эвтектики

DOI: 10.31857/S0044457X21040115

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России и в других странах в качестве противогололедных реагентов применяются композиции, состоящие из солей щелочных и щелочноземельных металлов [1–19]. Включение в состав солевой композиции глицерина представляет интерес в связи с возможностью разработки новых противогололедных реагентов, поскольку глицерин, как и солевые компоненты, обладает хорошими противогололедными свойствами. Водный раствор глицерина концентрации 66.7% (эвтектика) замерзает при температуре –46.7°C [20].

Нами исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–глицерин–вода при

температурах ниже 0°C с целью выявления противогололедных композиций, образующих низкотемпературные эвтектики со льдом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в разрезах указанной системы изучали методом визуально-политеческого анализа [6] в специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром. Охлаждение проводили в сосуде Дьюара жидким азотом. В качестве исходных веществ использовали ацетат калия и глицерин квалификации “ч. д. а”. По экспериментальным данным строили политеческие кристаллизации. Плавящую способность композиций различного состава в

Таблица 1. Температуры кристаллизации растворов системы $\text{KCH}_3\text{COO} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (разрез с соотношением $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 3 : 1$) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политеческая кристаллизации)

Концентрация $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °C	Твердая фаза
5.0	–1.5	Лед
10.0	–3.0	»
20.0	–8.0	»
30.0	–16.0	»
40.0	–28.0	»
50.0	–47.0	»
55.0	–62.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (эвтектика)
57.0	–53.0	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
60.0	–13.0	»

Таблица 2. Температуры кристаллизации растворов системы $\text{KCH}_3\text{COO} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (разрез с соотношением $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 1 : 1$) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политерма кристаллизации)

Концентрация $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °C	Твердая фаза
10.0	-3.0	Лед
20.0	-7.0	»
30.0	-12.5	»
40.0	-21.0	»
50.0	-32.5	»
60.0	-49.0	»
64.0	-58.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (эвтектика)
65.0	-54.0	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
70.0	-43.0	»

Таблица 3. Температуры кристаллизации растворов системы $\text{KCH}_3\text{COO} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (разрез с соотношением $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 1 : 3$) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политерма кристаллизации)

Концентрация $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °C	Твердая фаза
10.0	-2.5	Лед
20.0	-6.0	»
30.0	-11.0	»
40.0	-17.0	»
50.0	-25.5	»
60.0	-37.5	»
65.0	-46.0	
69.0	-52.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (эвтектика)
70.0	-46.0	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
80.0	-34.0	»

Таблица 4. Противогололедные свойства композиций в системе $\text{KCH}_3\text{COO} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$

Состав композиции $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Параметры эвтектики в системе соли–вода		Плавящая способность композиции ко льду при температуре, °C	
	температура, °C	концентрация, мас. %	-5.0	-10.0
3 : 1 (75% $\text{KCH}_3\text{COO} +$ + 25% $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$)	-62.0	55.0	6.4	3.3
2 : 1	-59.0	57.0	6.4	3.3
1 : 1	-58.0	64.0	5.5	2.8
1 : 2	-56.0	68.0	4.9	2.6
1 : 3	-52.0	69.0	4.9	2.6
KCH_3COO	-62.0	47.5	7.3	4.3
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	-46.7 [2]	66.7	4.0	2.0

равновесных условиях рассчитывали по политермам кристаллизации по формуле:

$$A = (100 - C_t)/C_t,$$

где A – плавящая способность композиции при температуре t , C_t – концентрация раствора при температуре [21]. Соотношение глицерина и ацетата калия в изучаемых разрезах варьировалось от 3 : 1 до 1 : 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–3 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы ацетат калия–глицерин–вода с соотношениями $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 = 3 : 1$, 1 : 1 и 1 : 3. Данные по всем разрезам, а также по системам ацетат калия–вода и глицерин–вода представлены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, с увеличением содержания глицерина в составе композиции температура эвтектики в системе $\text{KCH}_3\text{COO} - \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ повышается от -62 до -52°C , оставаясь довольно низкой. Все композиции с соотношением ацетата калия и глицерина в пределах от 3 : 1 до 1 : 3 характеризуются хорошей плавящей способностью по отношению ко льду и могут быть использованы в качестве противогололедных реагентов. Низкие температуры эвтектик, образуемых этими композициями, позволяют применять их в широком температурном интервале вплоть до $-40...-45^\circ\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–глицерин–вода с соотношением $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ от 3 : 1 до 1 : 3 при температурах $0...-60^\circ\text{C}$. Выявлены новые противогололедные композиции с хорошими противогололедными свойствами, эффективные при низких температурах вплоть до $-40...-45^\circ\text{C}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисюк Н.В. Зимнее содержание городских дорог. М.: Инфра-Инженерия, 2019. 148 с.
2. Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестаченко А.Ю. // Дороги и мосты. 2016. № 2 (36). С. 69.
3. Frolova E.A., Kondakov D.F., Orlova V.T. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 422. <https://doi.org/10.1134/S0040579513040076>
4. Achkeeva M.V., Romanyuk N.V., Frolova E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 4. P. 481. <https://doi.org/10.1134/S0040579515040028>
5. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 193.
6. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 5. P. 528. <https://doi.org/10.1134/S0040579512050028>
7. Achkeeva M.V., Romanyuk N.V., Avdyushkina L.I. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 4. P. 461. <https://doi.org/10.1134/S0040579514040022>
8. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 6. С. 321.
9. Frolova E.A., Kondakov D.F., Nikolaev V.V. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 5. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S004057951505005X>
10. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 4. P. 480. <https://doi.org/10.1134/S0040579516040084>
11. Frolova E.A., Kondakov D.F., Avdyushkina L.I. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 524. <https://doi.org/10.1134/S0040579517040066>
12. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдошкина Л.И. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.1134/S004057951805007X>
13. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 3. С. 98.
14. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Фролова Е.А. и др. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 2. С. 61.
15. 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>
16. Данилов В.П. // Хим. технология. 2018. Т. 19. № 13. С. 589. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-589-595>
17. Орлов В.А. Теория и практика борьбы с гололедом. М.: Воздушный транспорт, 2010. С. 117.
18. Розов Ю.Н., Розов С.Ю., Френкель О.В. // Автомобильные дороги и мосты: обзор. информ. 2006. Вып. 4. 104 с.
19. Беззубов Л.П. Химия жиров. М.: Пищепромиздат, 1962. 307 с.
20. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090067>