

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗРЕЗАХ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ КАЛИЯ—  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ—ВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...–66°C

© 2022 г. Е. А. Фролова<sup>а</sup>, Д. Ф. Кондаков<sup>а</sup>, В. П. Данилов<sup>а</sup> \*

<sup>а</sup>Институт 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 21.01.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 05.03.2022 г.

Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия—этиленгликоль—вода при температурах 0...–66°C. Соотношение ацетата калия и этиленгликоля в разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3. Выявлен ряд композиций, перспективных в качестве новых противогололедных реагентов, характеризующихся хорошей плавящей способностью по отношению ко льду в широком температурном интервале.

*Ключевые слова:* противогололедные реагенты, плавящая способность, низкотемпературные эвтектики

DOI: 10.31857/S0044457X22080116

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эффективным средством борьбы с гололедом на дорогах и аэродромах являются противогололедные реагенты на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов [1–4]. Основой для разработки противогололедных реагентов являются, как правило, данные по фазовым равновесиям в водно-солевых системах при температурах ниже 0°C [5–10]. Введение в водно-солевые системы глицерина и этиленгликоля, водные растворы которых кристаллизуются при низких температурах [11], позволяет не только увеличить ассортимент противогололедных реагентов, но и повысить их эффективность. Эти спирты хорошо растворимы в воде, а их водные растворы хорошо растворяют соли щелочных и щелочноземельных металлов и, как следствие, отличаются низкими температурами кристаллизации льда при их охлаждении согласно криоскопической закономерности  $\Delta t = kC$  [12].

Ранее исследованы фазовые равновесия в разрезах водно-солевых систем, содержащих глицерин или этиленгликоль [13–17]. Установлено, что введение этих спиртов в водно-солевые системы может привести к понижению температуры эвтектики. Например, в системе нитрат кальция—глицерин—вода температура эвтектики понижается по сравнению с системой нитрат кальция—вода на 9–13°C, а в системе карбамид—этиленгликоль—вода — на 43°C по сравнению с системой карбамид—вода. Таким образом, введение спирта в водно-солевую систему и, соответственно, в противогололедную

композицию на ее основе позволяет увеличить рабочий интервал применения противогололедного реагента.

В системе ацетат калия—глицерин—вода [17] нами выявлены ацетатно-глицериновые композиции, перспективные в качестве новых противогололедных реагентов.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе ацетат калия—этиленгликоль—вода, содержащей вместо глицерина этиленгликоль. Поскольку этиленгликоль образует эвтектику в системе с водой при температуре –66°C, что на 20°C ниже температуры эвтектики глицерин—вода, композиции из ацетата калия и этиленгликоля должны быть эффективными противогололедными реагентами при более низких температурах по сравнению с ацетатно-глицериновыми композициями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовые равновесия в разрезах указанной системы изучали визуально-политермическим методом [18] в специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром. Охлаждение проводили жидким азотом в сосуде Дьюара. В качестве исходных веществ использовали ацетат калия и этиленгликоль квалификации “ч. д. а.”. По экспериментальным данным строили политермы кристаллизации. Плавящую способность композиций различного состава в равновесных условиях рассчитывали по политермам

**Таблица 1.** Температуры кристаллизации растворов системы  $\text{KCH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  (разрезы с соотношением  $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 3 : 1, 1 : 1$  и  $1 : 3$ ) в зависимости от концентрации компонентов в водном растворе (политермы кристаллизации)

Концентрация $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в водном растворе, мас. %	Температура начала кристаллизации, °С	Твердая фаза
Разрез 3 : 1		
10.0	-3.5	Лед
20.0	-9.0	»
30.0	-18.0	»
40.0	-33.0	»
50.0	-52.0	»
52.0	-57.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (эвтектика)
53.0	-56.0	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
60.0	-50.0	»
70.0	-38.0	»
Разрез 1 : 1		
10.0	-3.5	Лед
20.0	-8.5	»
30.0	-16.0	»
40.0	-28.0	»
50.0	-43.0	»
55.0	-52.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (эвтектика)
60.0	-49.0	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
70.0	-41.0	»
80.0	-32.0	»
Разрез 1 : 3		
10.0	-3.5	Лед
20.0	-9.0	»
30.0	-16.0	»
40.0	-26.0	»
50.0	-38.0	»
60.0	-56.0	»
65.0	-65.0	Лед + $\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (эвтектика)
70.0	-59.5	$\text{KCH}_3\text{COO} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
80.0	-45.5	»

кристаллизации по формуле:  $A = (100 - C_t)/C_t$ , где  $A$  – плавящая способность композиции при температуре  $t$ ,  $C_t$  – концентрация раствора при температуре  $t$  [19, 20]. Соотношение этиленгликоля и ацетата калия в изучаемых разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В табл. 1 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода с соотношением  $\text{KCH}_3\text{COO} :$

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 3 : 1, 1 : 1$  и  $1 : 3$ . Данные по всем разрезам, а также по системам ацетат калия–вода и глицерин–вода свидетельствуют о том, что температура эвтектики в системе  $\text{KCH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  изменяется в пределах  $-52...-66^\circ\text{C}$  (табл. 2).

Следует отметить, что плавящая способность этиленгликоля составляет 6.1 г/г при температуре  $-5^\circ\text{C}$  и 3.3 г/г при  $-10^\circ\text{C}$ , что в 1.5 раза выше по сравнению с глицерином [14, 16], поэтому композиции ацетата калия с этиленгликолем характеризуются хорошей плавящей способностью по

**Таблица 2.** Противогололедные свойства композиций в системе  $\text{KCH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ 

Состав композиции	Параметры эвтектики в системе соли–вода		Плавающая способность композиции ко льду при температуре, °С	
	<i>t</i> , °С	<i>C</i> , мас. %	–5.0	–10.0
75% $\text{KCH}_3\text{COO}$ + 25% $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$				
3 : 1	–57.0	52.0	6.7	3.7
2 : 1	–54.0	53.0	6.4	3.5
1 : 1	–52.0	55.0	6.4	3.4
1 : 2	–58.0	60.0	6.4	5.4
1 : 3	–65.0	65.0	6.7	3.7
$\text{KCH}_3\text{COO}$	–62.0	47.5	7.3	4.3
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	–66.0	66.0	6.1	3.3
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	–46.7	66.7	4.0	2.0

отношению ко льду, превышающей плавающую способность ацетатно-глицериновых композиций. Низкие температуры эвтектик, образуемых этими композициями, позволяют применять их в качестве противогололедных реагентов в широком интервале температур (вплоть до  $-45\dots-48^\circ\text{C}$ ) в различных регионах РФ, в том числе в районах с суровым климатом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода с соотношением  $\text{KCH}_3\text{COO} : \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  от 3 : 1 до 1 : 3 при температурах  $0\dots-66^\circ\text{C}$ . Выявлены новые противогололедные композиции с хорошими противогололедными свойствами, эффективные при низких температурах (вплоть до  $-45\dots-48^\circ\text{C}$ ).

### 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. и др.* // Дороги и мосты. 2016. № 2(36). С. 69.
3. *Орлов В.А.* Теория и практика борьбы с гололедом (на аэродромах и в городах). М.: Воздушный транспорт, 2010. 112 с.
4. *Розов Ю.Н., Розов С.Ю., Френкель О.В.* // Автомобильные дороги и мосты. М.: Информавтодор, 2006. Вып 4. 104 с.
5. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 20.
6. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 25.
7. *Киргинцев А.Н., Трушников Д.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 26.
8. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 61.
9. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 264.
10. *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 739.
11. *Лиханов В.А., Лопатин О.П.* Технические жидкости. Киров: Вятская ГСХА, 2005. С. 21.
12. *Ахметов Н.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2002. С. 147.
13. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешишникова Л.Б. и др.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 10. С. 444. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-10-444-446>
14. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 7. С. 290. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-7-290-293>
15. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 5. С. 194. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-5-194-196>
16. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешишникова Л.Б. и др.* // Хим. технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 50. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-2-50-52>
17. *Frolova E.A., Kondakov D.F., Sveshnikova L.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040112>
18. *Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др.* // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 4. С. 193.
19. *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>
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>