

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАЗРЕЗАХ
СИСТЕМЫ НИТРАТ КАЛЬЦИЯ–ИЗОПРОПАНОЛ–ВОДА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0...–39°C

© 2023 г. Е. А. Фролова^а, Д. Ф. Кондаков^а, И. А. Кириленко^а, И. В. Балакаева^а, В. П. Данилов^{а, *}

^аИнститут 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 27.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Исследованы фазовые равновесия в разрезах системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O при температурах ниже 0°C и противогололедные свойства композиций из нитрата кальция и изопропанола с соотношением компонентов от 1 : 3 до 3 : 1, определены температуры, состав эвтектик со льдом и плавящая способность нитратно-изопропанольных композиций при температурах –5 и –10°C. Выявлены композиции, характеризующиеся хорошими противогололедными свойствами.

Ключевые слова: водно-солевые системы, нитратно-изопропанольные композиции, плавящая способность по отношению ко льду, эвтектики

DOI: 10.31857/S0044457X23600494, EDN: UCRRYB

Результаты изучения фазовых равновесий в водно-солевых системах используют для синтеза новых химических веществ и материалов и для обоснования химико-технологических процессов [1–6]. Для борьбы с гололедом на дорогах и аэродромах в России в настоящее время применяют противогололедные реагенты на основе солей и солевых композиций [7, 5]. Ранее установлено, что введение в водно-солевые системы спиртов (этиленгликоля, глицерина, пропиленгликоля) увеличивает ассортимент новых противогололедных реагентов. В работе [18] изучены фазовые равновесия в водно-солевой системе, содержащей изопропиловый спирт (*i*-PrOH), который хорошо растворим в воде, замерзает при температуре –90°C и не проявляет вредных свойств по отношению к человеку, его применяют в пищевой и фармацевтической промышленности [15]. Нитрат кальция отличается хорошими противогололедными свойствами, малой коррозионной активностью по отношению к металлам и цементобетонным покрытиям. В работе [25] приведены результаты изучения фазовых равновесий в системе нитрат кальция–изопропанол–вода при температурах 0...–39°C. Сочетание хорошей плавящей способности и малой коррозионной активности к металлам и цементобетонным покрытиям у нитрата кальция с хорошими противогололедными свойствами и отсутствием вредных свойств у изопропанола должно способствовать разработке эффективных некоррозионных к ме-

таллам и цементобетону нетоксичных противогололедных реагентов на основе композиций нитрата кальция с изопропанолом.

Цель работы – изучение фазовых равновесий в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода с соотношением нитрата кальция и изопропанола от 3 : 1 до 1 : 3 при температурах от 0°C до температур полного затвердевания композиций, построение графиков в системе температура кри-

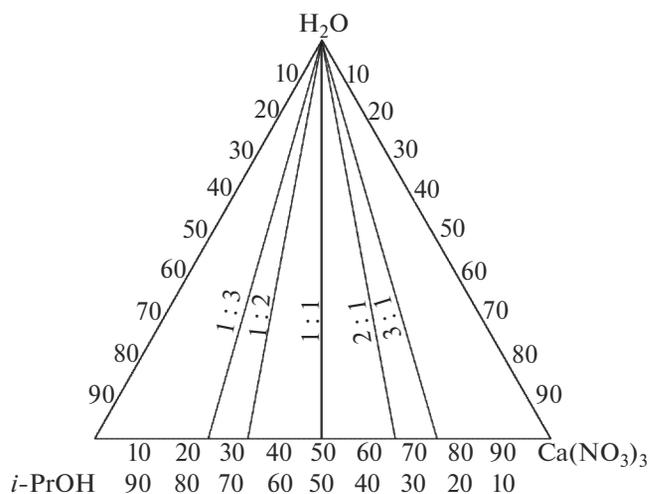


Рис. 1. Изучаемые разрезы системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O .

Таблица 1. Температуры кристаллизации растворов системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ –*i*-PrOH– H_2O (разрезы с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и *i*-PrOH 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) в зависимости от суммарной концентрации компонентов в водном растворе (политермы кристаллизации)

Концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + <i>i</i> -PrOH в водном растворе, мас. %	$T_{\text{кр}}$, °C	Твердая фаза
Разрез 3 : 1		
10.0	–4.0	Лед
20.0	–9.5	»
30.0	–16.0	»
40.0	–27.0	»
43.0	–31.0	Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика)
45.0	–28.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH
50.0	–14.0	»
Разрез 1 : 1		
10.0	–4.0	Лед
20.0	–9.5	»
30.0	–17.5	»
40.0	–25.5	»
45.0	–30.0	»
49.0	–33.0	Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика)
50.0	–30.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH
60.0	–8.0	»
Разрез 1 : 3		
10.0	–4.0	Лед
20.0	–9.0	»
30.0	–16.0	»
40.0	–22.5	»
50.0	–29.5	»
60.0	–37.0	»
62.5	–39.0	Лед + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH (эвтектика)
63.0	–33.0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + <i>i</i> -PrOH
65.0	–26.0	»
70.0	–10.0	»

сталлизации–растворимость (политерм кристаллизации), расчет величин плавящей способности композиций из нитрата кальция и изопропанола по отношению к льду.

Фазовые равновесия в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода изучали визуально–политермическим методом [20] на специальном лабораторном приборе, снабженном низкотемпературным термометром ТН–8М. Охлаждение проводили жидким азотом в сосуде Дьюара. В качестве исходных веществ использовали нитрат кальция и изопропанол квалификации “ч. д. а”. По экспериментальным данным строили политермы кристаллизации. Плавящую способность

по отношению к льду композиций различного состава в равновесных условиях рассчитывали по политермам кристаллизации по формулам $A = (100 - C_t)/C_t$, где A – плавящая способность композиции при температуре t , C_t – концентрация раствора при температуре t [25]. Соотношение изопропанола и нитрата кальция в изучаемых разрезах варьировали от 3 : 1 до 1 : 3 (рис. 1).

В табл. 1 и на рис. 2 приведены данные по фазовым равновесиям в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и *i*-PrOH 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3. Данные по всем разрезам, а также по системам нитрат кальция–вода и изопропанол–вода включены в табл. 2. Темпе-

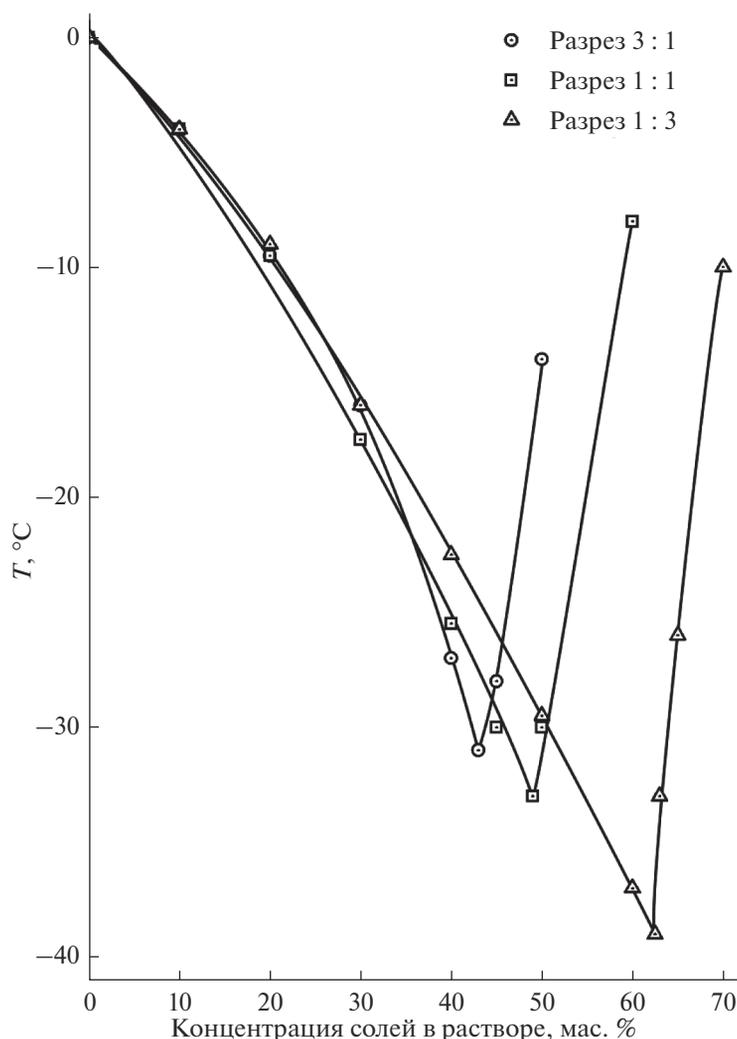


Рис. 2. Политермы кристаллизации растворов системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ (разрезы с соотношениями $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $i\text{-PrOH}$ 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3).

ратура эвтектики в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ изменяется в пределах $-31 \dots -39^\circ\text{C}$. Введение изопропанола в систему нитрат кальция–вода приводит к понижению температур эвтектик (от

-29 до -39°C) и к небольшому (до 25%) увеличению плавящей способности по отношению ко льду нитратно-изопропанольной композиции по сравнению с нитратом кальция. Эти композиции могут

Таблица 2. Противогололедные свойства композиций в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$

Соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : i\text{-PrOH}$	Параметры эвтектики		Плавящая способность композиции ко льду при $T, ^\circ\text{C}$	
	$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{мас. \%}$	-5.0	-10.0
3 : 1	-31.0	43.0	7.0	3.8
2 : 1	-32.0	45.0	7.1	3.8
1 : 1	-33.0	49.0	7.1	3.8
1 : 2	-37.0	58.0	7.1	3.8
1 : 3	-39.0	62.5	7.2	3.9
Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	-29.0	42.0	5.6	3.2
Система $i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$	-90.0	100.0	7.3	4.0

быть использованы в качестве основы для разработки противогололедных реагентов, поскольку характеризуются хорошими противогололедными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810. <https://doi.org/10.31857/50044457X2210035X>
2. Умиров Ф.Э., Номозова Г.Р., Шодикулов Ж.М. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 502. <https://doi.org/10.31857/50044457X22040201>
3. Елохов А.М., Кудряшова О.С. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1632. <https://doi.org/10.31857/50044457X2260035X>
4. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785. <https://doi.org/10.31857/50044457X21060076>
5. Бобожонов Ж.Ш., Шукуров Ж.С., Тогашев А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 921. <https://doi.org/10.31857/50044457X21070035>
6. Кистанова Н.С., Мукинова А.Р., Конева И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1620. <https://doi.org/10.31857/50044457X2111012X>
7. Борисюк Н.В. // Зимнее содержание городских дорог. М.: МАДИ, 2005. С. 115.
8. Розов С.Ю., Паткина И.А., Розов Ю.Н., Шестаченко А.Ю. // Дороги и мосты. 2016. № 2. С. 5.
9. Орлов В.А. Теория и практика борьбы с гололедом. М.: Воздушный транспорт, 2010. 110 с.
10. 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.
11. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Свешишкова Л.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/50044457X21040115>
12. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172. <https://doi.org/10.31857/50044457X22080116>
13. Achkeeva M.V., Romanuk N.V., Frolova E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. P. 481. <https://doi.org/10.1134/S0040579515040028>
14. Ачкеева М.В., Романюк Н.В., Авдошкина Л.И. и др. // Хим. технол. 2013. Т. 14. № 4. С. 193.
15. Изопропиловый спирт // Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 212 с.
16. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Николаев В.В. и др. // Хим. технол. 2013. Т. 14. № 6. С. 321.
17. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Авдошкина Л.И. и др. // Хим. технол. 2017. Т. 18. № 1. С. 15.
18. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. // Хим. технол. 2023. Т. 24. № 3. С. 82. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-3-82-84>
19. Данилов В.П., Кондаков Д.Ф., Фролова Е.А. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 2. С. 61.
20. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984. <https://doi.org/10.34/S0044457X19006X>
21. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. P. 859.
22. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 3. С. 98.
23. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Балакаева И.В. и др. // Хим. технол. 2022. Т. 23. № 6. С. 247. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-6-247-249>
24. Данилов В.П. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 13. С. 589. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-13-589-595>
25. Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Хим. технол. 2018. Т. 19. № 7. С. 296. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2018-19-7-296-302>