

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

© 2017 С. И. Нифталиев², С. Е. Плотникова², Т. В. Богданова¹,
В. С. Смольянинова², К. А. Солнцева²

¹Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко,
ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр-т Революции, д. 19, 394036 Воронеж, Россия
e-mail: tat-vit-bog@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2017 г.

Аннотация. В работе представлены сведения по изучению трехкомпонентной системы нитрат кальция – пропанол-1 – вода при отрицательных температурах (–5, –10, –15, –20 °С) и нахождению ее оптимального состава с перспективой применения в качестве хладоносителя. По полученным экспериментальным данным и построенным фазовым диаграммам установлен оптимальный состав раствора, пригодный к применению в качестве хладоносителя: массовая доля пропанола-1 – 5 %, воды – 55 % и соли – 40 %.

Ключевые слова: система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, фазовые диаграммы, растворимость, влияние температуры.

ВВЕДЕНИЕ

При выборе системы в качестве хладоносителя должны соблюдаться следующие требования [1]: низкая температура замерзания, невысокая вязкость при рабочей температуре, экологическая безопасность, химическая стойкость, инертность по отношению к металлам, низкая стоимость.

Цель данной работы – изучение трехкомпонентной системы нитрат кальция – пропанол-1 – вода при отрицательных температурах, нахождение оптимального состава системы, работающей в области низких температур, с перспективой применения в качестве хладоносителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для построения фазовой диаграммы [2] при заданных температурах методом сечений были изучены смеси компонентов на концентрационном треугольнике Гиббса–Розебома [3]. Каждое сечение представляет собой набор точек с переменным содержанием соли и постоянным соотношением воды и спирта [I (90:10), II (80:20), III (70:30), IV (60:40), V (50:50), VI (40:60), VII (30:70), VIII (20:80), IX (10:90)]. Рассчитывали состав и массы компонентов, находящихся на каждом из разрезов. Безводный нитрат кальция взвешивали на аналитических весах, добавляли необходимый объем

воды и спирта, готовили растворы и термостатировали их при температурах +25, –5, –10, –15 и –20 °С. Для контроля заданной температуры применяли цифровой термометр Testo 735-2 – компактный, многофункциональный прибор с пределами измерения от –200...+400 °С с погрешностью ±0.03 °С. Установлено, что равновесие в исследуемых системах достигается в течение трех дней. Коэффициент преломления выбран в качестве измеряемого параметра, измерение которого осуществлялось с помощью рефрактометра ИРФ-454Б2М с термостатом.

Для обработки экспериментальных данных применяли программу «Информационная система моделирования изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем в виде концентрационных треугольников Гиббса–Розебома (Rosenboom)», разработанную в рамках конкурса «Medtech Nakaton», при поддержке DataArt (погрешность расчета ±0.5 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При всех изученных температурах для каждого из сечений строили график зависимости показателя преломления от массовой доли соли (рис. 1а, б). По изломам на графике определяли точки моновариантного равновесия.

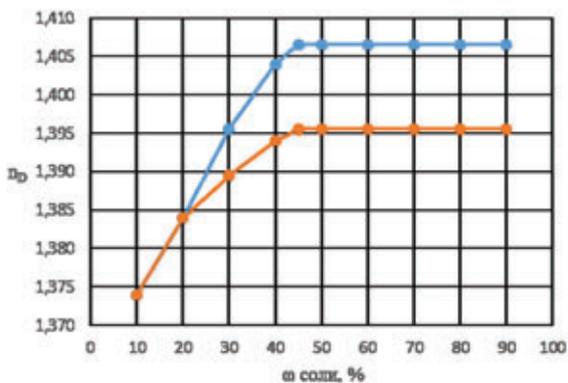


Рис. 1а. Зависимость показателя преломления от массовой доли нитрата кальция на сечении IV (60 % H₂O : 40 % C₃H₇OH) при температуре –10 °С [Fig. 1a. The dependence of the refractive index on the mass fraction of calcium nitrate on section IV (60 % H₂O : 40 % C₃H₇OH) at a temperature of –10 °С]

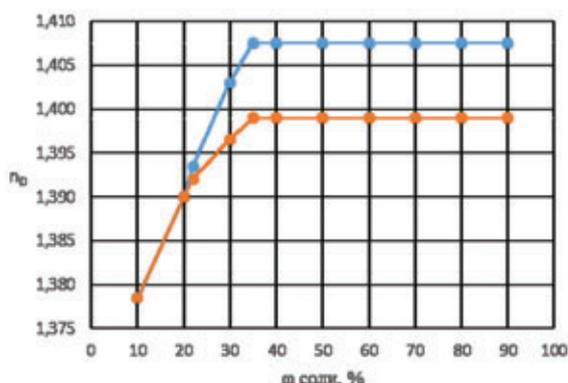


Рис. 1б. Зависимость показателя преломления от массовой доли нитрата кальция на сечении V (50 % H₂O : 50 % C₃H₇OH) при температуре –20 °С [Fig. 1b. The dependence of the refractive index on the mass fraction of calcium nitrate on section V (50 % H₂O : 50 % C₃H₇OH) at a temperature of –20 °С]

— L₂ — L₁

Найденные составы точек задавали системе моделирования. В результате получали треугольники Гиббса–Розебома, состав критической точки и жидкой фазы (стабильно существующего гомогенного трехкомпонентного раствора). Изотермические сечения диаграммы при заданных температурах представлены на рисунках 2–4.

Область гомогенного раствора L₃ ограничена линией кристаллизации тетрагидрата нитра-

та кальция (красная линия, отделяющая L₃ от L₃ + S) и расслоением раствора (часть, ограниченная линиями синего цвета, в которой существуют две жидкие фазы L₁ и L₂). Расположение критической точки напротив двойной системы вода–спирт объясняется преобладающим взаимодействием воды с пропанолом – 1, а не с солью.

Из рис. 2 видно, что растворимость нитрата кальция в исследуемой трёхкомпонентной систе-

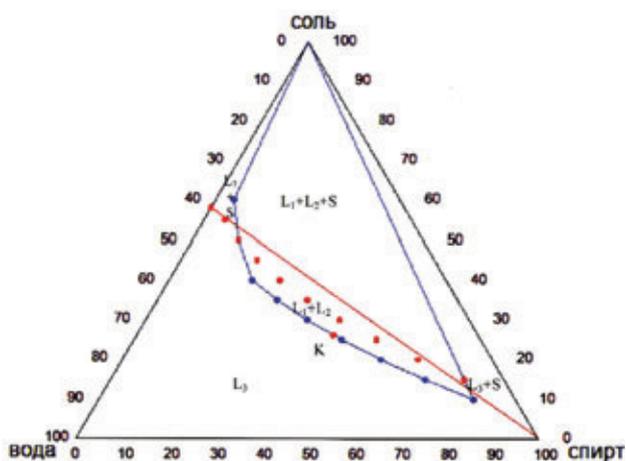


Рис. 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы H₂O–Ca(NO₃)₂–*n*-C₃H₇OH при 25 °С (L₁, L₂, L₃ – жидкие фазы, S – твердая фаза; — граница расслоения, — граница образования твердой фазы)

[Fig. 2. Isothermal section of phase diagram H₂O–Ca(NO₃)₂–*n*-C₃H₇OH to 25 °С (L₁, L₂, L₃ – liquid phases, S – solid phase, — boundary bundle, — boundary of the solid phase formation)]

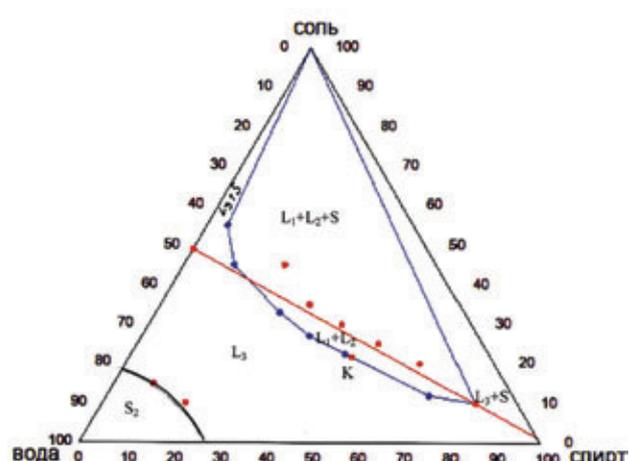


Рис. 3. Изотермическое сечение фазовой диаграммы H₂O–Ca(NO₃)₂–*n*-C₃H₇OH при –5 °С (L₁, L₂, L₃ – жидкие фазы, S – твердая фаза; — граница расслоения, — граница образования твердой фазы)

[Fig. 3. Isothermal section of phase diagram H₂O–Ca(NO₃)₂–*n*-C₃H₇OH to –5 °С (L₁, L₂, L₃ – liquid phases, S – solid phase, — boundary bundle, — boundary of the solid phase formation)]

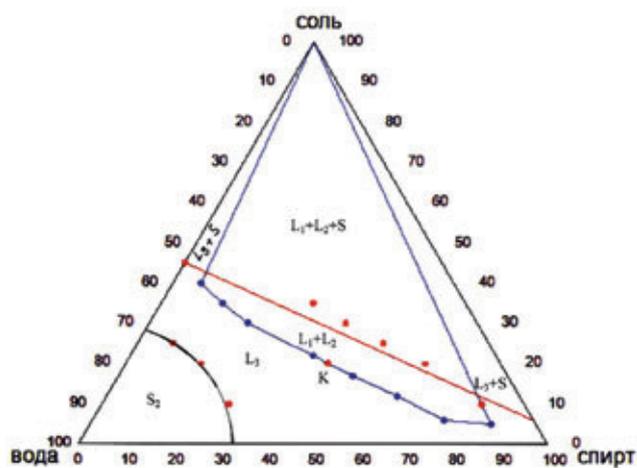


Рис. 4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (L_1, L_2, L_3 – жидкие фазы, S – твердая фаза; — граница расслоения, — граница образования твердой фазы)

[Fig. 4. Isothermal section of phase diagram $\text{H}_2\text{O-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ to $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (L_1, L_2, L_3 – liquid phases, S – solid phase, — boundary bundle, — boundary of the solid phase formation)]

ме уменьшается по мере увеличения массовой доли спирта. Избыток соли при превышении пороговой концентрации, ограниченной красной линией, выпадает в виде тетрагидрата нитрата кальция [4], стабильной в температурном интервале от -30 до $+60\text{ }^\circ\text{C}$. Область расслоения, ограниченная синими линиями, разделяется на 2 части. Нижняя часть (ниже красной линии) показывает сосуществование двух жидких фаз L_1 (водный раствор нитрата кальция) и L_2 (спиртовой раствор нитрата кальция). После достижения предела растворения соли в обоих растворителях, также происходит образование осадка тетрагидрата нитрата кальция (область S). Область L_3 является стабильно существующим гомогенным трёхкомпонентным раствором.

С уменьшением температуры в системе нитрат кальция – пропанол-1 – вода наблюдаются изменения. На фазовой диаграмме (рис. 3) при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшается растворимость соли в воде (увеличивается область $L_1 + L_2 + S$ и уменьшается область, в которой находятся две жидкие фазы L_1 и L_2), и образование твердой фазы (S_2 – поле крис-

Таблица. 1. Состав жидкой фазы трехкомпонентной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при $+25, -5, -10, -15, -20\text{ }^\circ\text{C}$ (* состав в критической точке)

[Table 1. The composition of the liquid phase of the ternary system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ to $+25, -5, -10, -15, -20\text{ }^\circ\text{C}$ (* the composition at the critical point)]

Компонент, масс% [component, % weight]	Сечение [Section]									
	I	II	III	IV	K*	V	VI	VII	VIII	IX
$t = +25\text{ }^\circ\text{C}$										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10.0	20.0	30.0	40.0	45	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0
H_2O	40.0	38.3	37.2	35.5	33	27.3	21.7	15.8	9.6	2.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	50.0	41.7	32.8	24.5	22	22.7	18.3	14.2	10.4	7.8
$t = -5\text{ }^\circ\text{C}$										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10.0	20.0	30.0	40.0	45	50.0	60.0	70.0	80.0	90
H_2O	43.5	41.8	38.9	34.6	33	29.1	23.5	18.0	9.8	4
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	46.5	38.3	31.1	25.4	22	20.9	16.5	12.0	10.2	6
$t = -10\text{ }^\circ\text{C}$										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10.0	20.0	30.0	40.0	45	50.0	60.0	70.0	80.0	90
H_2O	47.1	45.3	41.1	36.2	33	30.9	25.2	19.2	11.5	4.8
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	42.9	34.7	28.9	23.8	22	19.1	14.8	10.8	8.5	5.2
$t = -15\text{ }^\circ\text{C}$										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10.0	20.0	30.0	40.0	45	50.0	60.0	70.0	80.0	90
H_2O	48.2	45.3	41.1	36.9	33	32.4	26.6	20.5	13.6	6.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	41.8	34.7	28.9	23.1	22	17.6	13.4	9.5	6.4	3.8
$t = -20\text{ }^\circ\text{C}$										
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	10.0	20.0	30.0	40.0	45	50.0	60.0	70.0	80.0	90
H_2O	52.9	49.4	44.0	37.2	33	33.0	27.2	21.7	14.5	6.4
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	37.1	30.6	26.0	22.8	22	17.0	12.8	8.3	5.5	3.6

таллизации льда). В области расслоения изменения касаются только сдвига линии образования тетрагидрата нитрата кальция, в связи с уменьшением растворимости последнего в воде.

При дальнейшем уменьшении температуры фазовая диаграмма исследуемого раствора при постоянной температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ претерпевает следующие изменения (рис. 4). Резко увеличивается область твердой фазы S_2 , что говорит о затвердевании более концентрированных растворов при данной температуре. Растворимость соли в воде уменьшается сильнее (область, включающая жидкости L_1 и L_2 , продолжает уменьшаться, а область $L_1 + L_2 + S$ – расти). В области расслоения изменения также касаются сдвига линии образования тетрагидрата нитрата кальция.

Равновесные составы жидких фаз при исследуемых температурах, рассчитанные программой «Информационная система моделирования изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем в виде концентрационных треугольников Гиббса–Розебома (Rosenboom)», приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для выбора оптимального состава раствора в качестве хладоносителя [5] учитывали:

– концентрация нитрата кальция должна быть такой, чтобы при заданном интервале температур не выпадал избыток соли (предел растворимости);

– раствор не должен замерзнуть;

– концентрация спирта должна быть минимальной (экономические ограничения).

С учетом всех вышеперечисленных требований, полученных экспериментальных данных и построенных фазовых диаграмм оптимальным является состав раствора, пригодного к применению в качестве хладоносителя, с содержанием пропанол-1 – 5 %, воды – 55 % и соли – 40 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков О. Б. *Холодильные агенты*. Санкт-Петербург, Наука, 2004, 213 с.
2. Peterson Thokozani Ngema // *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61(2), pp. 827–836.
3. Стромберг А. Г. *Физическая химия*. М.: Высшая школа, 2001, 527 с.
4. Беглов Б. М. *Нитрат кальция. Его свойства, получение и применение в сельском хозяйстве*. Ташкент, Мехнат., 2001, 280 с.
5. Кириллов, В. В. *Теоретические основы создания и оптимизации свойств хладоносителей для систем косвенного охлаждения*. Санкт-Петербург, СПбГУНиПТ, 2009, 306 с.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PHASE FORMATION IN THE TERNARY SYSTEM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

© 2017 S. I. Niftaliev², S. Ye. Plotnikova², T. V. Bogdanova¹, V. S. Smolyaninova², K. A. Solntseva²

¹Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko, 10 Studencheskaya str., 394036 Voronezh, Russia

²Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolutsii av., 394036 Voronezh, Russia
e-mail: tat-vit-bog@yandex.ru

Received 19.01.2017

Abstract. The paper presents the results of the study of three-component system calcium nitrate-propanol-1-water at negative temperatures ($-5, -10, -15, -20\text{ }^{\circ}\text{C}$) and determining of its optimal composition with the prospect of its use as a coolant. Solubility diagrams of calcium nitrate-water-propanol-1 systems are constructed on the basis of the study of components of three sections mixtures on each of two concentration triangles and are presented in concentration triangles of Gibbs–Rosebom. Each section is a set of points with variable salt content and constant water and alcohol ratio. As the parameter measured, the refractive index was chosen. The solubility of calcium nitrate in the three-component system under study decreases as the mass fraction of alcohol increases. If the limited concentration is exceeded, the excess salt falls out in the form of calcium nitrate tetrahydrate. A separation area is formed. It is divided into 2 parts: an aqueous calcium nitrate solution (L_1) and a calcium nitrate alcoholic solution (L_2). It was found that when the temperature decreases, an increase in the solid phase

S_2 (the ice crystallization field) is observed, the salt solubility in the water decreases, the area of the stably existing homogeneous three-component solution (L_3) also decreases. According to the experimental data obtained and the phase diagrams constructed, the solution optimal composition is determined, suitable for use as a coolant: propanol-1 mass fraction – 5 %, water – 55 % and salt – 40 %.

Keywords: system $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-}n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, phase diagrams, the solubility, the influence of temperature.

REFERENCES

1. Tsvetkov O. B. *Refrigerants*. Saint Petersburg, Science Publ., 2004, 213 p. (in Russian)
2. Peterson Thokozani Ngema. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61(2), pp. 827–836.
3. Stromberg A. G. *Physical Chemistry*. Moscow, High School Publ., 2001, 527 p. (in Russian)
4. Beglov B. M. *Nitrate of Calcium. Its Properties, Preparation and Use in Agriculture*. Tashkent, Mekhnat Publ., 2001, 280 p. (in Russian)
5. Kirillov, V. V. *The Theoretical Basis for the Creation and Optimization of Properties of Refrigerants for Indirect Refrigeration Systems*. Saint Petersburg, St. Petersburg State University of Refrigeration and Food Engineering Publ., 2009, 306 p. (in Russian)

Нифталиев Сабухи Ильич – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(920) 4004004, e-mail: sabukhi@gmail.com

Плотникова Светлана Егоровна – к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(920) 4638015 e-mail: burkovasweta@yandex.ru

Богданова Татьяна Викторовна – аспирант кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко; тел.: +7(920) 4630419, e-mail: tat-vit-bog@yandex.ru

Смольянинова Валерия Сергеевна – студент кафедры сервиса и ресторанного бизнеса, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(950) 8044431

Солнцева Ксения Андреевна – студент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(905) 6559545

Niftaliev Sabukhi I. – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Inorganic Chemistry and Chemical Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(920) 4004004, e-mail: sabukhi@gmail.com

Plotnikova Svetlana Ye. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Inorganic Chemistry and Chemical Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(920) 4638015, e-mail: burkovasweta@yandex.ru

Bogdanova Tatyana V. – post-graduate student of the Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Voronezh State Medical University named after N.N. Burdenko, ph.: +7(920) 4630419, e-mail: tat-vit-bog@yandex.ru

Smol'yaninova Valeriya S. – student of the Service and Restaurant Business Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(950) 8044431, e-mail: 96lera13@mail.ru

Solntseva Kseniya A. – student of the Inorganic Chemistry and Chemical Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(905) 6559545