

Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С. (ДонНТУ)

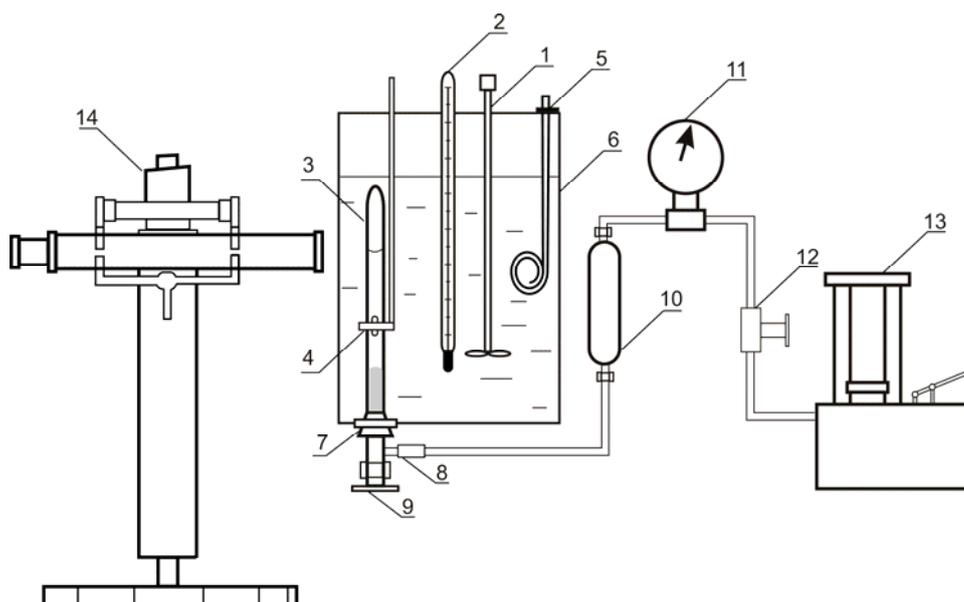
### РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА–ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

*Исследована растворимость диоксида углерода в диэтиленгликоле при температурах 0-50 °С и давлениях до 8 МПа. Установлено расслоение в жидкой фазе этой системы при концентрации диоксида углерода 32–37 мол. % при температурах ниже критической температуры CO<sub>2</sub>, причем вторая жидкая фаза представляет собой практически чистый диоксид углерода. По полученным данным рассчитаны термодинамические характеристики диоксида углерода в растворе: коэффициенты активности, теплоты растворения, теплоты смешения, избыточные энергии Гиббса и энтропии.*

Диэтиленгликоль (ДЭГ) широко используется для осушки природного и технологических газов [1]. Очень часто в состав осушаемых газовых смесей входит диоксид углерода, содержание которого в отдельных случаях может достигать нескольких десятков процентов. Высокое парциальное давление диоксида углерода при осушке такого газа ведет к переходу значительной части CO<sub>2</sub> в абсорбент. Это может сказываться на осушающей способности ДЭГ и на условиях его регенерации от влаги. Кроме того, ДЭГ может оказаться неплохим абсорбентом диоксида углерода при его высоких парциальных давлениях. Для технологии обработки газовых смесей необходимы сведения о растворимости этого газа в ДЭГ в широком интервале температур и давлений. В литературе имеются данные о растворимости диоксида углерода в этом органическом абсорбенте только в нешироком интервале изменения параметров. Поэтому нами были проведены исследования растворимости CO<sub>2</sub> в ДЭГ при повышенных давлениях и температурах 0–50 °С в широком диапазоне составов жидкой фазы вплоть до образования второй жидкой фазы.

Экспериментальное исследование растворимости диоксида углерода в диэтиленгликоле проводилось на установке, разработанной на кафедре физической и органической химии ДонНТУ [2]. Методика определения равновесных параметров, лежащая в основе работы этой установки, может быть отнесена к группе полумикрометодов, так как она требует небольшого расхода реактивов (компонентов) — от долей грамма до 2–3 г, и является очень информативной, поскольку позволяет за сравнительно короткое время получить большой объем информации. Общая схема установки приведена на рис.1.

Установка включает в себя снабженную вентилем ячейку равновесия из прозрачного кварцевого стекла 3, содержимое которой сжимается ртутью и может перемешиваться с помощью внутренней никелевой мешалки. Движение этой мешалки вызывается перемещением наружного кольцевого магнита 4. Давление в ячейке измеряется образцовым манометром 11, при этом вводится поправка на разность высот столбов ртути в ячейке 3 и разделителя масло-ртуть 10. Масса ячейки составляет около 70 г, поэтому массы загружаемых компонентов определяются путем взвешивания ячейки на аналитических весах. После загрузки абсорбента производится удаление растворенного в ДЭГ воздуха путем вакуумирования. Диоксид углерода загружается в ячейку при погружении последней в жидкий азот.



**Рис. 1.** Схема установки для исследования растворимости диоксида углерода в диэтиленгликоле: 1 — мешалка; 2 — термометр; 3 — ячейка; 4 — магнит; 5 — нагреватель; 6 — термостат; 7 — резиновая пробка; 8 — разъемное соединение; 9 — вентиль; 10 — разделитель масло-ртуть; 11 — образцовый манометр; 12 — вентиль; 13 — масляный пресс; 14 — катетометр

Эксперимент проводился следующим образом. Ячейка 3 с исследуемой системой с помощью резиновой пробки 7 вставлялась снизу в плексигласовый прозрачный термостат 6 и разъемным соединением 8 присоединялась к ртутной линии разделителя масло-ртуть 10. Из соединительных линий удалялся воздух. После термостатирования содержимого ячейки при закрытом вентиле 9 и открытом вентиле 12 с помощью масляного пресса 13 создавалось давление, превышающее возможное давление равновесия жидкость-пар в системе диэтиленгликоль-диоксид углерода при заданной температуре термостата. Вентиль 9 открывался и ртуть из разделителя 10 поступала в ячейку, сжимая ее содержимое, которое перемешивалось при перемещении наружного кольцевого магнита 4. После установления равновесия катетометром 14 измерялись высоты жидкой и газовой фазы в ячейке. Предварительная калибровка ячейки по ртути позволяла по высоте жидкой фазы определить ее объем, что в свою очередь позволяло определить массу газовой фазы, а затем массу растворенного диоксида углерода.

Калибровочное уравнение использовавшейся ячейки равновесия имеет вид:

$$V = 1,6862 \cdot 10^{-5} \cdot h - 1,42698 \cdot 10^{-7},$$

где  $V$  и  $h$  — соответственно объем ( $\text{м}^3$ ) и высота жидкой фазы (м) в ячейке.

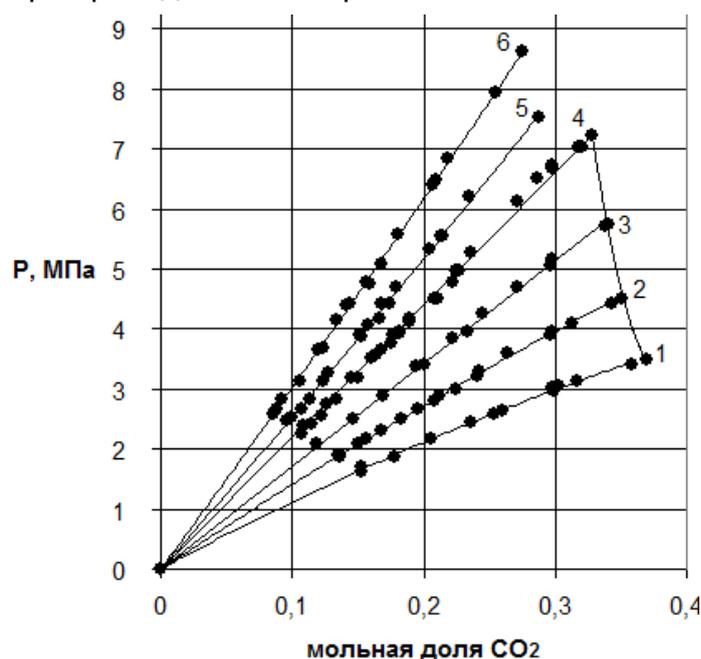
Затем при данной температуре повышалось давление, снова устанавливалось равновесие и т. д. Повышение давления проводили обычно до полного исчезновения газовой фазы, либо при расслоении в жидкой фазе до появления второй жидкой фазы. После этого определяли равновесные параметры системы в процессе понижения давления.

Температура поддерживалась и измерялась нормальным термометром с погрешностью  $0,02^\circ\text{C}$ . Измерение давления производилось образцовым манометром, погрешность которого составляет  $0,4\%$  от верхнего предела

измеряемого давления. Для манометра МО-100 с верхним пределом шкалы 10 МПа, который использовался при проведении эксперимента, погрешность измерения давления составляет 40 кПа. Высота фаз в ячейке измерялась катетометром КМ8 с погрешностью 0,015 мм при высотах фаз 30–100 мм.

Поскольку ДЭГ обладает высокой вязкостью, для установления равновесия необходимо хорошо перемешивать содержимое ячейки. В условиях эксперимента даже при низких температурах равновесие устанавливалось в течение 5–7 мин, что определялось по постоянству давления при продолжающемся перемешивании. Малому времени установления равновесия способствуют небольшие количества компонентов в ячейке и высокая интенсивность перемешивания. Увеличение концентрации диоксида углерода в растворе ведет к уменьшению его вязкости.

В результате исследований получены изотермы растворимости диоксида углерода в диэтиленгликоле при повышенных давлениях при температурах 0–50°C (рис. 2). Для проведения эксперимента использовались две загрузки ячейки, для чего потребовалось всего 1,2 г ДЭГ и 0,3 г CO<sub>2</sub>. При этом было получено более ста точек на изотермах равновесия жидкость–пар и установлены границы области расслоения в жидкой фазе. Данные, полученные в процессе повышения давления (абсорбция) и процессе его понижения (десорбция), укладываются на одну кривую, что свидетельствует о достижении равновесия при проведении эксперимента.



**Рис. 2.** Изотермы растворимости диоксида углерода в диэтиленгликоле при повышенных давлениях при температурах 0°C (1), 10°C (2), 20°C (3), 30°C (4), 40°C (5), 50°C (6)

Как видно из рис.2 при низких температурах (0 и 10°C) изотермы растворимости выпуклы по отношению к оси концентрации, при 20 и 30°C представляют собой почти прямые линии (т.е. выполняется закон Генри вплоть до кривой расслоения), а при 40 и 50°C — вогнуты по отношению к оси абсцисс. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в жидкой фазе системы ДЭГ–CO<sub>2</sub> наблюдается расслоение, причем давление, которое соответствует появлению второй жидкой фазы, практически совпадает с давлением насыщенного пара чистого диоксида углерода. Это говорит о том, что вторая жидкая фаза представляет собой чистый CO<sub>2</sub>. Об этом также

свидетельствует тот факт, что при критической температуре диоксида углерода (+31,04°C) в исследуемой трехфазной системе ж<sub>1</sub> + ж<sub>2</sub> + газ наблюдаются критические явления между второй (легкой) жидкой фазой и газообразным диоксидом углерода. С повышением температуры область гетерогенности в жидкой фазе несколько расширяется.

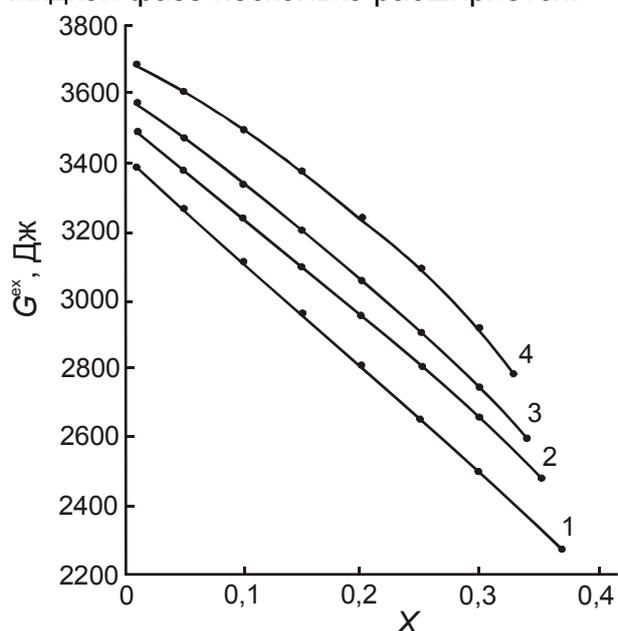


Рис. 3. Избыточные энергии Гиббса диоксида углерода при различных температурах: 1 — 0°C; 2 — 10°C; 3 — 20°C; 4 — 30°C

В литературе ([3], цитируется по [4]) имеются оценочные данные по растворимости в системе ДЭГ-СО<sub>2</sub> при 25°C. По этим данным концентрация диоксида углерода в насыщенном растворе составляет 21 мол.%, что значительно ниже, чем получено в настоящей работе. Поскольку использованная нами методика исследования позволяет с хорошей точностью устанавливать концентрационные границы области расслоения в жидкой фазе, приводимые данные являются более достоверными.

По данным о растворимости диоксида углерода в ДЭГ были рассчитаны по уравнению (1) его коэффициенты активности

(таблица 1) и по уравнению (2) избыточные энергии Гиббса  $G^{ex}$  (рис. 3).

$$\gamma_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{f_{CO_2}^0 \cdot x_{CO_2}}, \quad (1)$$

где  $f_{CO_2}$  и  $f_{CO_2}^0$  — соответственно летучести диоксида углерода над раствором и над чистым жидким СО<sub>2</sub>;  $x_{CO_2}$  — мольная доля СО<sub>2</sub> в растворе.

$$\overline{G^{ex}} = RT \ln \gamma_{CO_2} \quad (2)$$

Таблица 1. Коэффициенты активности диоксида углерода при температурах 0–30°C в растворах постоянного состава (с мольной долей диоксида углерода x, кратной 0,05)

x	Температура, °C			
	0	10	20	30
0	4,438	4,401	4,329	4,318
0,05	4,207	4,199	4,151	4,182
0,10	3,934	3,955	3,932	4,003
0,15	3,679	3,723	3,716	3,813
0,20	3,440	3,502	3,502	3,613
0,25	3,218	3,291	3,292	3,403
0,30	3,010	3,091	3,086	3,181
насыщенный раствор	2,722	2,873	2,900	3,022

Как следует из данных таблицы 1, коэффициенты активности диоксида углерода заметно уменьшаются с ростом концентрации раствора и слабо зависят от температуры.

Поскольку коэффициенты активности диоксида углерода в системе CO<sub>2</sub>–ДЭГ больше единицы все величины  $G^{ex}$  положительны и уменьшаются с ростом концентрации раствора и повышением температуры.

С использованием ранее разработанного нами термодинамически строгого метода расчета дифференциальных молярных теплот растворения летучего компонента в малолетучем абсорбенте по данным о его растворимости [5] были определены дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в диэтиленгликоле.

Рабочее уравнение для расчета дифференциальной молярной теплоты растворения летучего компонента ( $\Delta\bar{H}_p$ ) в растворе с мольной долей его  $x_1$  при температуре  $T$  и равновесном давлении  $P$  имеет вид:

$$\Delta\bar{H}_p = \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{x_1} \cdot ZR \cdot \left( 1 - \frac{\bar{V}_1 \cdot P}{ZRT} \right)$$

Здесь первый множитель — это тангенс угла, который образует прямая, построенная в координат  $\ln P - 1/T$  для данной концентрации раствора  $x_1$ .

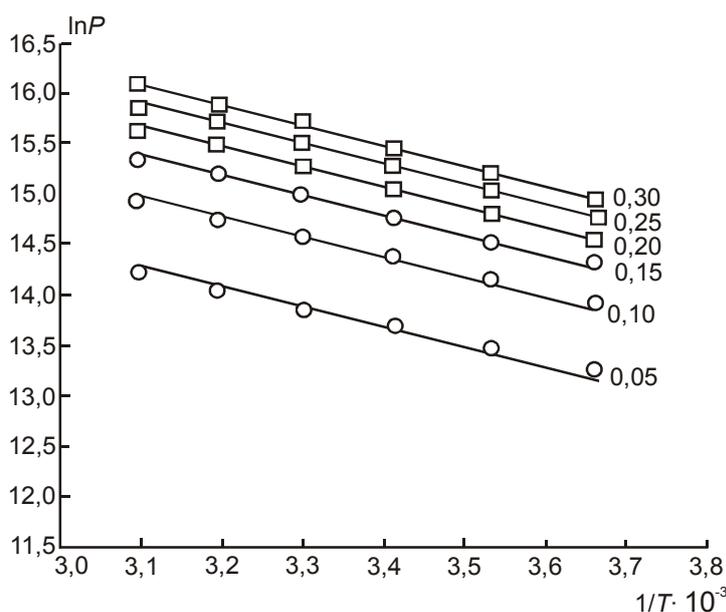


Рис. 4. Зависимость  $\ln P - 1/T$  для системы диоксид углерода–диэтиленгликоль

При расчете величины  $\Delta\bar{H}_p$  учитывается отклонение поведения газовой фазы от идеального (коэффициентом сжимаемости  $Z$ ) и объем летучего компонента в растворе ( $\bar{V}_1$  — его парциальный молярный объем).

На рис. 4 изображена зависимость  $\ln P - 1/T$  для системы диоксид углерода–диэтиленгликоль для растворов постоянного состава (с мольной долей  $X$ , кратной 0,05). Наклон этих прямых и определяет первый

множитель.

Для расчета теплоты растворения диоксида углерода в растворе диэтиленгликоль–диоксид углерода необходимо иметь данные по свойствам газообразного диоксида углерода [6], для чего были рассчитаны его коэффициенты сжимаемости в газообразном состоянии, а также молярные теплоты конденсации при различных температурах [5].

Экспериментально нами была определена плотность ДЭГ (таблица 2) и оценены парциальные молярные объемы CO<sub>2</sub> в растворах различной концентрации при температурах 0–30°C.

Таблица 2. Плотности и молярные объемы ДЭГ при различных температурах

Температура, °С	Плотность ДЭГ г/см <sup>3</sup>	Молярный объем ДЭГ, см <sup>3</sup> /моль
5	1,1288	94,01
10	1,1258	94,26
15	1,1207	94,69
20	1,1172	94,98
25	1,1139	95,27
30	1,1100	95,60

Плотность ДЭГ определялась следующим образом. В цилиндрическую прозрачную ячейку из кварцевого стекла загружалась навеска ДЭГ. Ячейка помещалась в термостат и при различных температурах определялась высота столба жидкого ДЭГ с помощью катетометра. Предварительная калибровка ячейки позволяла по высоте ДЭГ определить его объем в ячейке, найти плотность и молярный объем.

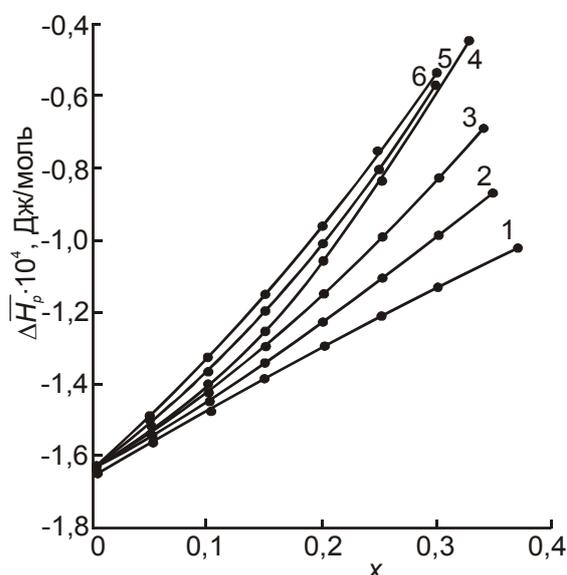


Рис. 5. Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе диэтиленгликоль – диоксид углерода: 1 — 0°C; 2 — 10°C; 3 — 20°C; 4 — 30°C; 5 — 40°C; 6 — 50°C

Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе диэтиленгликоль — диоксид углерода представлена на рис. 5.

Как следует из этого рисунка, количество теплоты, выделяющейся при равновесном переходе одного моля газообразного диоксида углерода в раствор данного состава, уменьшается с ростом концентрации его в растворе. Изотермы теплот растворения исходят из одной точки, соответствующей бесконечно разбавленному раствору, а заканчиваются в точках на линии расслоения при значениях теплот растворения, равных теплотам конденсации чистого диоксида

углерода (при температурах ниже критической температуры последнего).

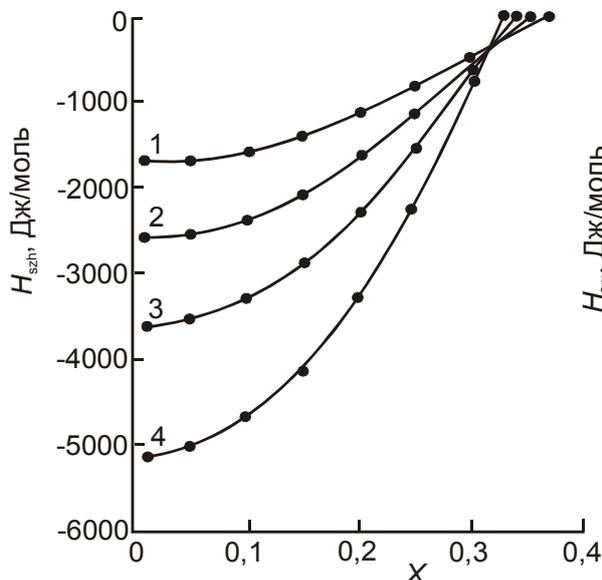
По уравнению (3) были рассчитаны парциальные молярные теплоты смешения диоксида углерода с ДЭГ:

$$\overline{\Delta H}_{см} = \overline{\Delta H}_p - \Delta H_{сж} - \Delta H_k \quad (3),$$

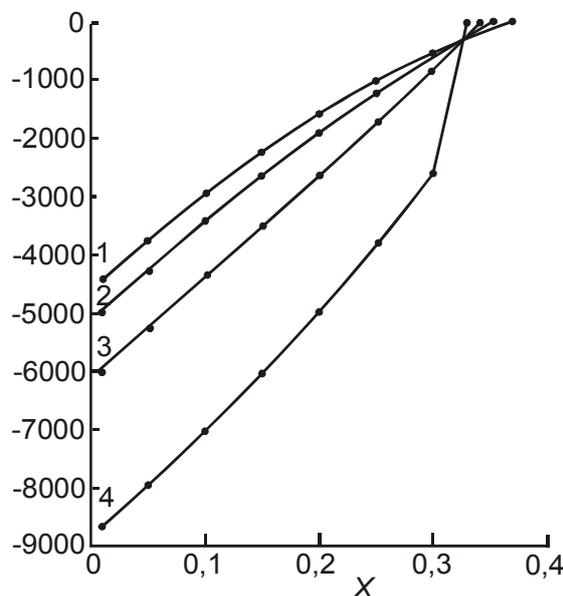
где  $\overline{\Delta H}_p$ ,  $\Delta H_k$  — соответственно парциальная молярная теплота растворения и теплота конденсации  $\text{CO}_2$ ;  $\Delta H_{сж}$  — изменение энтальпии при сжатии диоксида углерода от значения давления, соответствующего данной концентрации раствора, до давления над чистым жидким  $\text{CO}_2$  при данной температуре; рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H_{\text{сж}} = -RT^2 \int_{P_p}^{P_{\text{сж}}} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \cdot d \ln P,$$

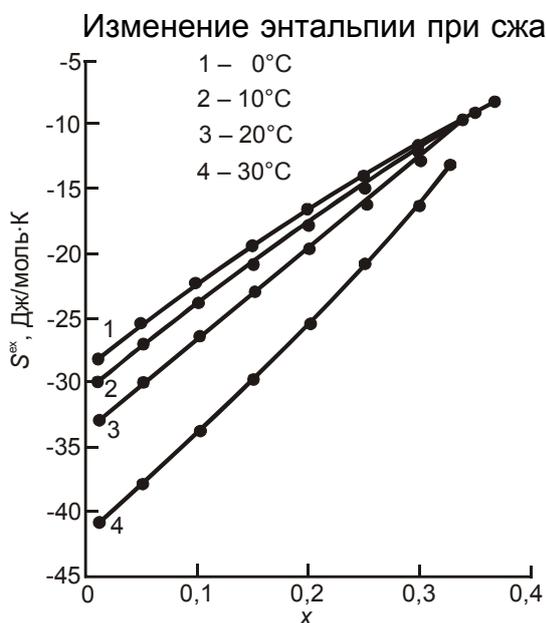
где  $Z$  — коэффициент сжимаемости газообразного диоксида углерода.



**Рис. 6.** Изменение энтальпии при сжатии диоксида углерода при различных температурах: 1 — 0°C; 2 — 10°C; 3 — 20°C; 4 — 30°C



**Рис. 7.** Теплоты смешения диоксида углерода при различных температурах: 1 — 0°C; 2 — 10°C; 3 — 20°C; 4 — 30°C



**Рис. 8.** Избыточные энтропии диоксида углерода при различных температурах: 1 — 0°C; 2 — 10°C; 3 — 20°C; 4 — 30°C

Изменение энтальпии при сжатии для четырех температур приведены на рис. 6, теплоты смешения — на рис. 7.

Избыточные энтропии, рассчитанные по уравнению (4), приведены на рис. 8.

$$\overline{S^{\text{ex}}} = \frac{\Delta \overline{H}_{\text{см}}}{T} - R \ln \gamma_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Полученные значения термодинамических характеристик для диоксида углерода могут быть использованы при расчетах, связанных с очисткой газов и для развития теории растворов.

На основании полученных данных также можно рассчитать с помощью уравнения Гиббса-Дюгема аналогичные термодинамические характеристики для второго компонента этой системы — ДЭГ.

### Литература

1. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Из-во «Недра», 1968. — 411 с.
2. Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Грознер Ю.Л. Растворимость аргона в бензоле и гексане при повышенных давлениях // ЖПХ, 1995. — Т.68. — № 2. — С. 198–202.
3. Francis A.W. J. Phys. Chem., 1954. — V. 58. — P. 1099.

4. **Справочник по растворимости под редакцией В.В. Кафарова**, Т.1, книга вторая. — М.-Л.: Изд. АН СССР, 1962. — 1072 с.

5. **Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С.** Определение термодинамических характеристик компонентов в бинарных двухфазных системах с газовой фазой чистого компонента при повышенных давлениях // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія*, 2007. — Вип. 119(9). — С. 44–54.

6. **Алтунин В.В.** Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Из-во стандартов, 1975. — 552 с.

© *Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., 2009*

*Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Шаповалов В.В.*

УДК 541:546:431

**Удодов І.О., Приседський В.В., Мнускіна І.В. (ДонНТУ), Іваненко Д.І. (ЗСЦІЗ «Ерудит»)**

### СИНТЕЗ І КИСНЕВА СТЕХІОМЕТРІЯ КУПРАТІВ $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$

*Проведено синтез купратів складу  $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$  ( $y=0,25; 0,50; 0,75$ ). Дослідження кисневої стехіометрії проводили методами хімічного аналізу, гравіметрії і РФА. Встановлено загальні закономірності зміни фазового складу, кисневої стехіометрії і парціальної ентальпії Оксигену для купратів  $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$  у залежності від ступеня заміщення Ітрію на Лантан.*

Вперше надпровідні властивості при температурах вище температури кипіння рідкого азоту (77 К) було відкрито у Барій-Ітрій купраті складу  $YBa_2Cu_3O_x$  [1]. Подальші дослідження показали, що переважна більшість рідкісноземельних елементів (R) також утворюють надпровідні фази складу  $RBa_2Cu_3O_x$  з температурами надпровідного переходу ( $T_c$ ) в межах 80–100 К. На сьогодні відома достатньо велика кількість оксидних високотемпературних надпровідників (ВТНП), що мають значно вищі температури надпровідного переходу. Найвищу критичну температуру ( $T_c \approx 130–135$  К) мають ртутьвмісні надпровідники складу  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ . Але і на сьогодні надпровідні фази складу  $RBa_2Cu_3O_x$  є одними із найбільш перспективних для практичного застосування в енергетиці і електронній техніці. До переваг надпровідних купратів  $RBa_2Cu_3O_x$  слід віднести, перш за все, відносну простоту синтезу, високу відтворюваність властивостей і відсутність у складі високотоксичних хімічних елементів. Одним з напрямків поліпшення властивостей ВТНП складу  $RBa_2Cu_3O_x$  є варіації хімічного складу і оптимізація умов синтезу. Суттєвими факторами, що впливають на властивості  $RBa_2Cu_3O_x$  є величинна йонного радіусу  $R^{3+}$  і ступінь розупорядкування в підрешітці Ва-R-Ва. Найбільш чітко зазначені фактори виявляються у системі  $YBa_2Cu_3O_x - LaBa_2Cu_3O_x$ .

Метою даної роботи є вивчення кисневої стехіометрії твердих розчинів складу  $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$  ( $y = 0,25; 0,50; 0,75$ ). Кисневу стехіометрію граничних у системі  $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$  сполук  $YBa_2Cu_3O_x$  і  $LaBa_2Cu_3O_x$  було досліджено у попередніх роботах [2–4].

Синтез купратів  $Y_{1-y}La_yBa_2Cu_3O_x$  ( $y = 0,25; 0,50; 0,75$ ) проводили за звичайним керамічним методом при температурі  $930 \pm 5^\circ\text{C}$  на повітрі. Спінання зразків проводили при температурі  $960 \pm 5^\circ\text{C}$  на повітрі. За даними РФА зразки  $Y_{0,5}La_{0,5}Ba_2Cu_3O_x$  і  $Y_{0,25}La_{0,75}Cu_3O_x$  вміщували домішку 2–3%  $BaCuO_2$ .