

7. **Petit I.P., Fraiha M., Tufeu R., Le Neindre B.** Экспериментальное определение изменения объема чистых солей и их смесей в точке плавления // *Int. J. Thermophys.*, 1982. — V. 3. — № 2. — P. 137–155.
8. **Guion J., Sauzade J.D., Laugt M.** Критическая оценка и экспериментальное определение энтальпий и энтропий гидратированных солей // *Thermochim. acta*, 1983. — V. 67. — № 2–3. — P. 167–179.
9. **Материалы аккумулирующие тепло.** Heat storage materials. Takeda Takeshi, Machida Yasuhiko, Kudoh Yasuo, Ikegaya Kasutoshi. Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Патент 4508632, США. Заявл. 15.06.83, № 504601.
10. **Справочник химика.** Т. 2. Под редакцией Никольского Б.П. — М.–Л.: Химия, 1965. — 1167 с.
11. **Нывлт Я.** Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974. — 150 с.
12. **Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.** Краткий справочник по химии. — К.: Изд-во АН УССР, 1962. — 660 с.
13. **Guion J., Sauzade J. D., Laugt.** Критическая оценка и экспериментальное определение энтальпии и энтропии плавления гидратированных солей // *Thermochim. Acta*, 1983. — V. 67. — № 2–3. — P. 167–179.
14. **Александров В.Д., Соболев О.В.** Экспериментальное исследование влияния перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления t_f на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного. // *Наукові ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, 2005. — Вип. 2. — С. 1–9.
15. **Александров В.Д., Смирнов В.М.** Математическая модель кристаллизации переохлажденных расплавов // *Расплавы*, 1996. — № 6. — С. 81–83.
16. **Kimura Hiroshi.** Зародышеобразование расплавленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и других подобных гидратов. Термодинамическое объяснение // *Ind. And Eng. Chem. Fundam.*, 1980. — V. 19. — № 3. — P. 251–253.

О Александров В.Д., Соболев О.В., Самойлова Е.Э., Щebetовская Н.В., 2008

УДК 541.123

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

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ АБСОРБЕНТАХ

По литературным значениям свойств диоксида углерода рассчитаны его коэффициенты сжимаемости в газообразном состоянии при различных давлениях и температурах, молярные объемы равновесной жидкой фазы и теплоты конденсации. На основе ранее предложенной методики расчета парциальных молярных теплот растворения и смешения летучего компонента в бинарных системах жидкость-пар с газовой фазой чистого компонента рассчитаны дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в толуоле, метилэтилкетоне и этилацетате в широком интервале давлений во всем диапазоне составов жидкой фаз при температурах 228–248 К. При этом использованы литературные данные о растворимости этого газа в указанных органических абсорбентах.

В процессах очистки и переработки природного и технологических газов при высоких парциальных давлениях удаляемых компонентов широкое применение находят органические абсорбенты (т.н. «физические абсорбенты»), которые не вступают с этими компонентами в химическое взаимодействие, а образуют растворы [1, 2]. Важной особенностью таких абсорбентов является

то, что их емкость возрастает с ростом давления, а регенерация от основной массы поглощенного компонента осуществляется путем понижения давления.

Для расчета технологических схем очистки газа необходима обширная информация о растворимости отдельных компонентов газовой смеси в используемом абсорбенте в широком интервале температур и давлений, а также знание термодинамических характеристик компонентов в полученном растворе. Как правило, растворимости компонентов газа в выбранных абсорбентах определяют экспериментальным путем. Для расчета и проектирования установок абсорбции и установок регенерации поглотителя требуются данные по теплотам растворения удаляемого компонента в абсорбенте. Авторы работ, в которых исследуется растворимость индивидуальных газов в абсорбентах, ограничиваются, в лучшем случае, расчетом теплоты растворения их в бесконечно разбавленном растворе. Между тем, весьма ценными являются сведения о теплотах растворения удаляемых летучих компонентов в растворах различных концентраций, т.е. дифференциальные молярные теплоты растворения. Как известно, под дифференциальной молярной теплотой растворения летучего компонента в растворе данной концентрации подразумевают то количество теплоты, которое сопровождает процесс изобарно-изотермного перехода одного моля этого компонента из газовой фазы в раствор без изменения концентрации последнего.

Нами разработан термодинамически строгий метод расчета дифференциальных молярных теплот растворения летучего компонента в малолетучем абсорбенте по данным о его растворимости в широком интервале температур и давлений [3]. При этом необходимо знать коэффициенты сжимаемости летучего компонента (Z) и его парциальный молярный объем (\bar{V}_1) в равновесном растворе. Рабочее уравнение для расчета дифференциальной молярной теплоты растворения летучего компонента ($\Delta\bar{H}_1$) в растворе с мольной долей его x_1 при температуре T и равновесном давлении P имеет вид:

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

где R — универсальная газовая постоянная.

В этом уравнении произведение $\left[\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{x_1} \cdot R$ дает теплоту растворения

летучего компонента в бесконечно разбавленном растворе (давление над раствором мало, поэтому Z равно 1 и разность в скобках равна 1). Третий множитель Z учитывает отклонение поведения газовой фазы от идеального, а четвертый — объем летучего компонента в жидкой фазе. С ростом концентрации насыщенного раствора растет равновесное давление и влияние

произведения $Z \cdot \left(1 - \frac{\bar{V}_1 \cdot P}{ZRT}\right)$ на величину теплоты растворения. Если при малых концентрациях раствора это произведение равно 1, то при более высоких оно может существенно отличаться от этой величины. При параметрах газовой фазы, близких к критическим параметрам летучего компонента, его теплота растворения приближается к нулю, т.е. величина $\left(1 - \frac{\bar{V}_1 \cdot P}{ZRT}\right)$ стремится к нулю.

При температурах, далеких от критической, парциальный молярный объем летучего компонента в жидкой фазе можно заменить молярным объемом жидкого компонента ($\bar{V}_1 = V_1^0$), что существенно упрощает расчет.

Одним из технологически важных газов, присутствующим во многих газовых смесях, является диоксид углерода. Информация о разнообразных свойствах этого вещества приведена в монографии [4]. Уравнение 1 позволяет рассчитать теплоту конденсации диоксида углерода при различных температурах по зависимости равновесного давления его в двухфазной системе жидкость–пар от температуры, его коэффициентам сжимаемости в газообразном виде и молярным объемам в жидком состоянии. Нами рассчитаны коэффициенты сжимаемости CO_2 и молярные объемы жидкого CO_2 по плотностям, приведенным в [4]. С использованием уравнения 1 рассчитаны теплоты конденсации CO_2 в температурном интервале от 218 К до критической температуры (304,2 К). Полученные данные приведены в таблице 1.

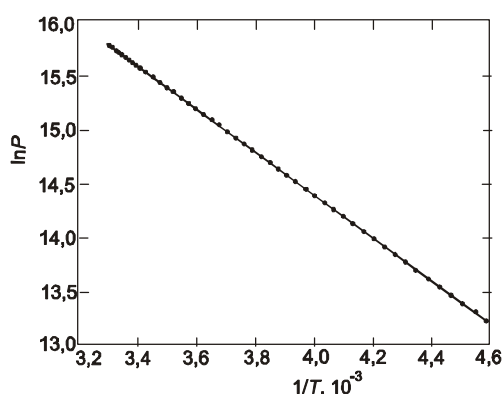


Рис. 1. Зависимость $\ln P$ от $1/T$ для CO_2

Зависимость $\ln P$ от $1/T$ линейная (рис. 1), хорошо описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 0,999989):

$$\ln P = (-1986,8 \pm 1,9) \cdot 1/T + (22,340 \pm 0,007)$$

При приближении температуры диоксида углерода к критической теплота его конденсации очень резко уменьшается (рис. 2) и в интервале 1,2 К падает от 2,6 кДж/моль до 0.

Зависимость теплоты конденсации диоксида углерода от температуры можно аппроксимировать уравнением (коэффициент корреляции равен 0,998899)

$$\Delta H = (4,966 \pm 1,501) T^5 - (1270 \pm 389) T^4 + (216200 \pm 67070) T^3 - (2,363 \cdot 10^7 \pm 7,42 \cdot 10^6) T^2 + (1,504 \cdot 10^9 \pm 4,78 \cdot 10^8) T - (4,249 \cdot 10^{10} \pm 1,369 \cdot 10^{10})$$

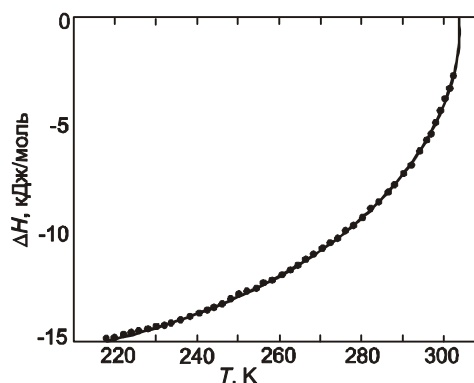


Рис. 2. Зависимость молярной теплоты конденсации диоксида углерода от температуры

Таблица 1. Объемные свойства газообразного и жидкого диоксида углерода на кривой равновесия жидкость–пар и молярные теплоты конденсации

Температура T, K	Давление P, MPa [4]	Плотность, kg/m^3 [4]	Коэффициент сжимаемости, Z	Плотность, kg/m^3 [4]	Молярный объем $V_1^0 \cdot 10^5,$ $m^3/моль$	Молярная теплота конден- сации $-\Delta H,$ Дж/моль
218.00	0.554	14.69	0.9158	1173.7	3.750	14940
220.00	0.601	15.88	0.9106	1166.7	3.772	14840
222.00	0.652	17.17	0.9055	1159.6	3.795	14740
224.00	0.707	18.55	0.90070	1152.3	3.819	14640
226.00	0.765	20.02	0.89504	1144.9	3.844	14530
228.00	0.827	21.59	0.88934	1137.4	3.869	14410
230.00	0.892	23.26	0.88263	1129.8	3.895	14280
232.00	0.962	25.03	0.87696	1122.0	3.923	14160
234.00	1.036	26.92	0.87060	1114.1	3.950	14030
236.00	1.114	28.92	0.86402	1106.0	3.979	13900
238.00	1.196	31.04	0.85701	1097.8	4.009	13760
240.00	1.282	33.29	0.84940	1089.5	4.040	13600
242.00	1.373	35.67	0.84198	1081.1	4.071	13450
244.00	1.469	38.18	0.83473	1072.5	4.104	13300
246.00	1.570	40.84	0.82724	1063.8	4.137	13140
248.00	1.675	43.66	0.81890	1054.9	4.172	12970
250.00	1.785	46.64	0.81038	1045.9	4.208	12790
252.00	1.901	49.79	0.80203	1036.7	4.245	12610
254.00	2.022	53.13	0.79316	1027.3	4.284	12420
256.00	2.148	56.66	0.78391	1017.8	4.324	12230
258.00	2.280	60.40	0.77451	1008.0	4.366	12030
260.00	2.418	64.36	0.76492	998.1	4.409	11820
262.00	2.562	68.57	0.75491	988.0	4.455	11610
264.00	2.712	73.03	0.74462	977.6	4.502	11380
266.00	2.868	77.77	0.73390	966.9	4.552	11150
268.00	3.031	82.83	0.72279	956.0	4.604	10910
270.00	3.201	88.21	0.71147	944.2	4.661	10650
272.00	3.377	93.97	0.69940	933.2	4.716	10390
274.00	3.561	100.12	0.68715	921.2	4.778	10120
276.00	3.752	106.73	0.67425	908.8	4.843	9830
278.00	3.950	113.84	0.66071	895.9	4.912	9527
280.00	4.157	121.53	0.64668	882.5	4.987	9211
282.00	4.371	129.86	0.63184	868.5	5.067	8877
284.00	4.594	138.94	0.61631	853.7	5.155	8524
286.00	4.826	148.90	0.59990	838.2	5.251	8149
288.00	5.066	159.89	0.58237	821.6	5.357	7748
290.00	5.316	172.15	0.56368	803.9	5.475	7317
292.00	5.575	185.97	0.54346	784.7	5.609	6850
294.00	5.845	201.81	0.52149	763.6	5.764	6338
295.00	5.983	210.69	0.50957	752.2	5.851	6060
296.00	6.124	220.37	0.49698	740.1	5.947	5765
297.00	6.267	231.01	0.48353	727.2	6.052	5450
298.00	6.414	242.84	0.46918	713.2	6.171	5111
299.00	6.563	256.18	0.45356	697.9	6.306	4742
300.00	6.714	271.55	0.43628	680.9	6.464	4333
301.00	6.869	289.77	0.41689	661.7	6.651	3871
302.00	7.026	312.45	0.39416	639.1	6.886	3328
303.00	7.187	343.42	0.36562	611.1	7.202	2645
304.20	7.383	468.00	0.27452	468.0	9.404	0.000

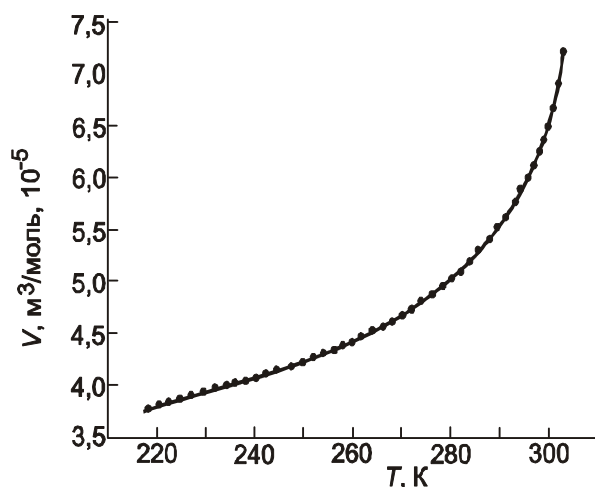


Рис. 3. Зависимость мольного объема диоксида углерода от температуры

Зависимость молярного объема диоксида углерода от температуры описывается уравнением, справедливым в интервале температур 218–303 К (рис. 3):

$$V = (11 \pm 3) \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - (1,757 \pm 0,449) \cdot 10^{-4} \cdot T + (10,998 \pm 2,895) \cdot 10^{-3}$$

Изобары коэффициентов сжимаемости диоксида углерода, рассчитанные на основании [4] приведены на рисунке 4.

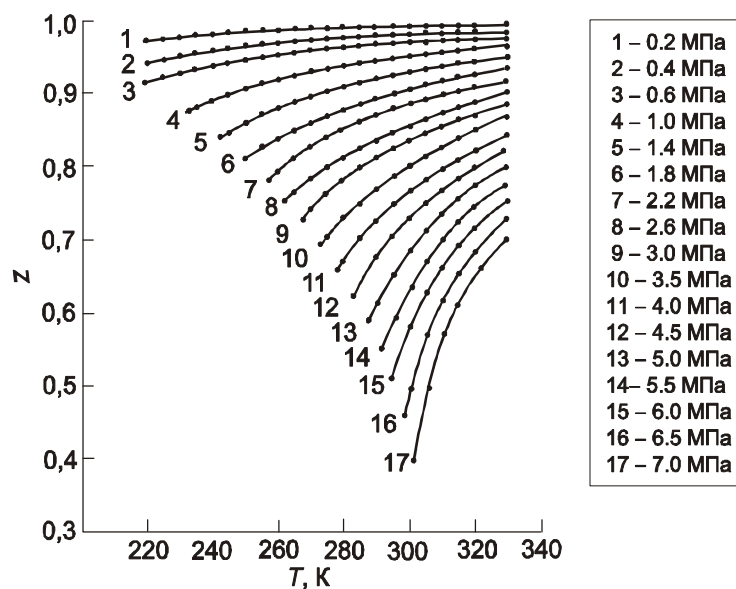


Рис. 4. Изобары коэффициентов сжимаемости диоксида углерода

Исследованию растворимости диоксида углерода в различных органических абсорбентах посвящено много работ [5, 6, 7, 8]. В частности, в статье [5] определена растворимость этого газа в метилэтилкетоне, этилацетате и толуоле при температурах $-25 \div -45^\circ\text{C}$ во всем диапазоне составов жидкой фазы. При таких низких температурах летучесть растворителей на много порядков ниже летучести диоксида углерода и их можно считать малолетучими. Например, при температуре -25°C давление насыщенного пара чистого толуола составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$ МПа [11].

Поскольку эти температуры лежат далеко от критической температуры диоксида углерода и, как установлено в работе [5], молярные объемы растворов аддитивны относительно молярных объемов чистых компонентов во всех трех системах (CO₂–толуол, CO₂–метилэтилкетон, CO₂–этилацетат) при всех исследованных температурах, то парциальный молярный объем диоксида углерода в растворе равен молярному объему чистого жидкого CO₂.

В системе диоксид углерода – толуол наблюдается положительное отклонение от закона Рауля, диоксид углерода – этилацетат — отрицательное, а поведение системы диоксид углерода – метилэтилкетон близко к идеальному [5].

Приводимые данные позволили рассчитать дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в растворах различного состава указанных систем на основании предложенной нами методики.

Полученные данные представлены в таблицах 2, 3, 4 и на рис. 5, 6, 7.

Таблица 2. Исходные данные для расчета и уравнения зависимости дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода (ΔH) от мольной доли его в растворе (X) для системы этилацетат – диоксид углерода

247,95 К		238,15 К		228,05К	
Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа
0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,223	0,3040	0,298	0,3040	0,420	0,3040
0,350	0,5066	0,475	0,5066	0,625	0,5066
0,533	0,8106	0,725	0,8106	0,764	0,6080
0,646	1,013	0,877	1,013	0,870	0,7093
0,753	1,212	1,000	1,212	1,000	0,8380
0,910	1,520				
1,000	1,699				
Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (0,9924 \pm 0,1329) \cdot X^8 - (3,079 \pm 0,585) \cdot X^7 - (2,323 \pm 1,078) \cdot X^6 + (5,001 \pm 1,079) \cdot X^5 + (204,5 \pm 0,6) \cdot X^4 - (5,693 \pm 0,224) \cdot X^3 + (1036 \pm 0,05) \cdot X^2 + (2428 \pm 0,005) \cdot X - (16540 \pm 0,0002)$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (143,2 \pm 2 \cdot 10^{-5}) \cdot X^8 - (517,2 \pm 7 \cdot 10^{-5}) \cdot X^7 + (842,3 \pm 10^{-4}) \cdot X^6 - (378,2 \pm 10^{-4}) \cdot X^5 + (1280 \pm 8 \cdot 10^{-5}) \cdot X^4 - (2453 \pm 3 \cdot 10^{-5}) \cdot X^3 + (2221 \pm 6 \cdot 10^{-6}) \cdot X^2 + (1648 \pm 6 \cdot 10^{-7}) \cdot X - (16510 \pm 2 \cdot 10^{-8})$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = +(5819 \pm 2 \cdot 10^{-8}) \cdot X^4 - (13120 \pm 2 \cdot 10^{-8}) \cdot X^3 + (9824 \pm 7 \cdot 10^{-9}) \cdot X^2 - (427,1 \pm 10^{-9}) \cdot X - (16540 \pm 10^{-10})$	

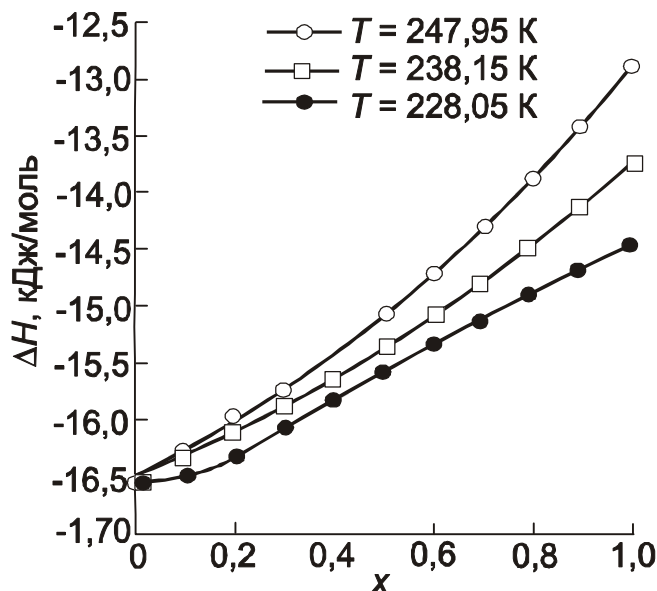


Рис.5. Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе этилацетат – диоксид углерода

Таблица 3. Исходные данные для расчета и уравнения зависимости дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода (ΔH) от мольной доли его в растворе (X) для системы метилэтилкетон – диоксид углерода

247,95 K		238,15 K		228,05K	
Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа
0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,180	0,3040	0,250	0,3040	0,345	0,3040
0,300	0,5066	0,422	0,5066	0,588	0,5066
0,482	0,8106	0,670	0,8106	0,945	0,8106
0,593	1,013	0,840	1,013	1,000	0,8380
0,713	1,212	1,000	1,212		
0,895	1,520				
1,000	1,699				
Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (387,9 \pm 2 \cdot 10^{-8}) \cdot X^3 - (2,244 \pm 10^{-8}) \cdot X^2 + (3272 \pm 2 \cdot 10^{-9}) \cdot X - (16540 \pm 10^{-9})$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (343,3 \pm 6 \cdot 10^{-11}) \cdot X^2 + (2439 \pm 6 \cdot 10^{-11}) \cdot X - (16510 \pm 10^{-11})$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = - (127,9 \pm 8 \cdot 10^{-9}) \cdot X^2 + (2242 \pm 10^{-9}) \cdot X - (16540 \pm 10^{-10})$	

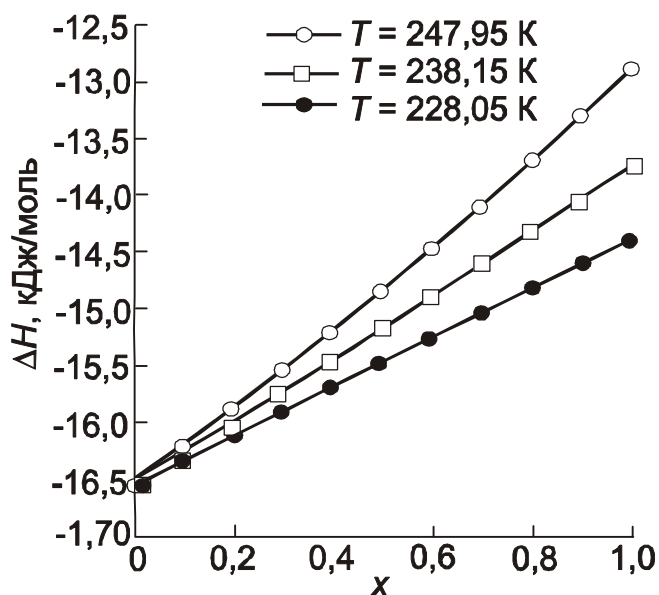


Рис. 6. Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе метилэтилкетон – диоксид углерода

Таблица 4. Исходные данные для расчета и уравнения зависимости дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода (ΔH) от мольной доли его в растворе (X) для системы толуол – диоксид углерода

247,95 K		238,15 K		228,05K	
Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа	Мольная доля диоксида углерода в растворе X	Равновесное давление P , МПа
0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,090	0,3040	0,098	0,3040	0,133	0,3040
0,143	0,5066	0,178	0,5066	0,253	0,5066
0,245	0,8106	0,340	0,8106	0,350	0,6080
0,339	1,0133	0,590	1,0133	0,536	0,7093
0,451	1,212	1,000	1,212	1,000	0,8380
0,825	1,520				
1,000	1,699				
Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (4659 \pm 2428) \cdot X^8 - (15980 \pm 10690) \cdot X^7 + (18420 \pm 19700) \cdot X^6 - (2692 \pm 19720) \cdot X^5 - (4856 \pm 11630) \cdot X^4 + (293 \pm 4100) \cdot X^3 - (3580 \pm 831) \cdot X^2 + (7384 \pm 9) \cdot X - (16550 \pm 4)$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = (810 \pm 10^{-5}) \cdot X^8 - (1245 \pm 6 \cdot 10^{-5}) \cdot X^7 - (1755 \pm 10^{-4}) \cdot X^6 + (4633 \pm 10^{-4}) \cdot X^5 + (3046 \pm 6 \cdot 10^{-5}) \cdot X^4 - (6901 \pm 2 \cdot 10^{-5}) \cdot X^3 - (2544 \pm 4 \cdot 10^{-6}) \cdot X^2 + (6743 \pm 5 \cdot 10^{-7}) \cdot X - (16510 \pm 2 \cdot 10^{-8})$		Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе описывается уравнением (коэффициент корреляции равен 1,000000) $\Delta H = +(3303 \pm 2 \cdot 10^{-8}) \cdot X^4 - (1520 \pm 2 \cdot 10^{-8}) \cdot X^3 - (6300 \pm 10^{-8}) \cdot X^2 + (6614 \pm 2 \cdot 10^{-9}) \cdot X - (16540 \pm 10^{-10})$	

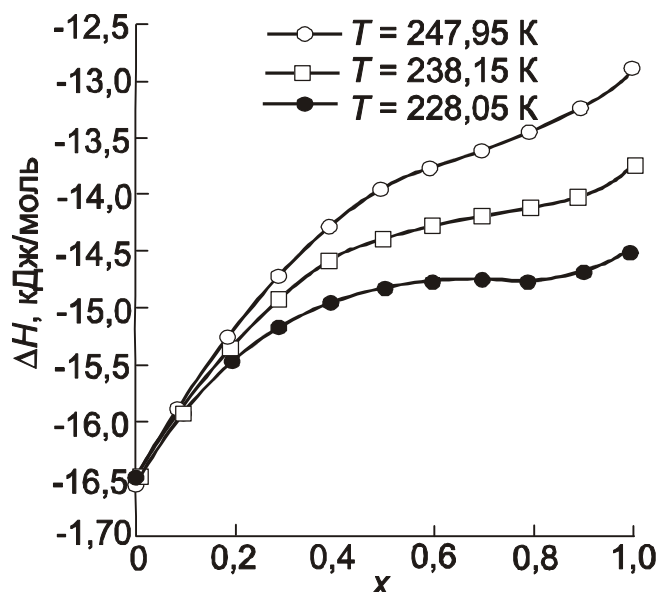


Рис. 7. Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе толуол – диоксид углерода

Как следует из этих данных, для всех систем наблюдается уменьшение дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода при увеличении его мольной доли в растворе. При этом изотермы теплот растворения сходятся в одной точке, соответствующей бесконечно разбавленному раствору, а для $X(\text{CO}_2) = 1$ совпадают с теплотами конденсации этого компонента. Следует отметить, что теплоты растворения диоксида углерода в бесконечно разбавленном растворе для всех трех растворителей одинаковы и равны $-16,5$ кДж/моль, что согласуется с приведенными в работе [5] теплотами для этилацетата и метилэтилкетона, рассчитанными на основе температурной зависимости констант Генри. Для теплоты растворения диоксида углерода в толуоле в [5] приведено, по нашему мнению, несколько заниженное значение, вызванное, очевидно, недостаточной надежностью части экспериментальных данных.

Полученные значения дифференциальных молярных теплот растворения диоксида углерода могут быть использованы при расчете процесса абсорбции этого летучего компонента из газовых смесей, а также для расчета теплот смешения жидкого диоксида углерода с толуолом, этилацетатом, метилэтилкетонам.

Литература

1. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. — М.: Недра, 1968. — 411 с.
2. Справочник азотчика. — М.: Химия, 1976. — 476 с.
3. 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.
4. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Из-во стандартов, 1975. — 552 с.
5. Шендерей Е.Р., Зельвенский Я.Д., Ивановский Ф.П. Растворимость двуокиси углерода в метилэтилкетоне, этилацетате и толуоле под давлением при низкой температуре // Хим. пром., 1960. — № 5. — С. 370–374.
6. Зубченко Ю.П., Шахова С.Ф., Ладыгина О.П. Растворимость двуокиси углерода в N-метилпирролидоне под давлением // Хим. пром., 1985. — № 9. — С. 535–536.

7. Зубченко Ю.П., Шахова С.Ф., Дин Вэй, Тительман Л.И., Каплан Л.К. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе пропиленкарбонат – двуокись углерода // Хим. пром., 1971. — № 9. — С. 2044–2047.

8. Бездель Л.С., Теодорович В.П. Растворимость углекислоты, сероводорода, метана и этилена в метаноле при низких температурах // Газовая промышленность, 1958. — № 8. — С. 38.

9. Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г. Активности компонентов в системах при повышенных давлениях. Система γ -бутиролактон – диоксид углерода // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2001. — Вип. 33. — С. 3–7.

10. Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л. Равновесие жидкость - пар и объемные свойства жидкой фазы в системе γ -бутиролактон – диоксид углерода при повышенных давлениях // ЖПХ, 1999. — Т. 72. — № 7. — С. 1085–1089.

11. **Справочник химика.** — Л.–М.: ГХИ, 1962. — Т. 1. — 1071 с.

© Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., 2008

УДК 669.24:541.124

Лебедев К.А., Приседский В.В. (ДонНТУ)

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И МИКРОСТРУКТУРА РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

Изучена кинетика и микроструктура реакционной зоны в процессе высокотемпературного окисления металлического никеля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что классическая кинетическая модель не объясняет все аспекты развития реакционной зоны и не может быть общепринятой для описания все стадий процесса.

Кинетика многих твердофазных реакций, в том числе и окисление металлов, лимитируется диффузией компонентов реагирующих веществ через образующийся слой продуктов. Фундаментальная теория Вагнера [1, 2], основанная на этой предпосылке, более семидесяти лет остается общепринятой в химии и физике твердого тела. Рост оксидной пленки при окислении металла происходит вследствие взаимной диффузии частиц реагирующих компонентов в поле концентрационного градиента. Если образцы металла имеют правильную геометрическую форму, это приводит к образованию слоев продуктов реакции с закономерным чередованием концентраций компонентов. На границах таких слоев устанавливается локальное термодинамическое равновесие.

В реальности развитие реакционной зоны в ходе твердо фазной реакции часто протекает значительно более сложно. Недавно проведенные исследования [3, 4] высокотемпературного окисления меди — классической реакции химии твердого тела — выявили значительные отклонения от принятой на протяжении десятилетий модели правильных слоев. Наблюдали нерегулярный характер развития диффузионной реакционной зоны, заключающийся в её фрагментации — разбиении на хаотически распределенные «островки» куприта Cu_2O , окруженные более тонкими прослойками тенорита CuO . Объемная диффузия через геометрически правильный слой продукта уступает место доминирующей роли сложной системы путей ускоренного диффузионного транспорта.

С целью проверки возможной роли каналов облегченной диффузии в других реакциях окисления металлов была выбрана другая классическая