

2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. The Institute laue Langevin Annual Report. -2002. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Вест А. Химия твердого тела / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
9. Belous A., Yanchevskiy O., V'yunov O. // Chem. Mater. -2004. -**16**. -P. 407—417.
10. Belous A., Gavrilenko O., Pashkova O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. -2008. -P. 4792—4796.
11. Kakihana M.J. // Sol-Gel Sci. Technol. -1996. -**6**. -P. 4.
12. Jamnikab J., Maier J. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2003. - № 5. -P. 5215—5220.
13. Zhu J., Yang X., Xu X., Wei K. // Chinese Science Bull. -2006. -**51**, № 3. -P. 374—376.
14. Jasinski G., Jasinski P., Chachulski B., Nowakowski A. // Materials Science Poland. -2006. -**24**, № 1. -P. 261—268.
15. Ramamoorthy R., Dutta P., Akbar S. // J. Materials Science. -2003. -№ 38. -P. 4271—4282.
16. Roffat M., Nol O., Soppera O., Bohnke O. // Sensors and Actuators B. -2009. -**138**. -P. 193—200.
17. Maier J. // Solid State Ionics. -2002. -**148**. -P. 367.
18. Pat. U.S. -Publ. July, 1967.
19. Bradley D.C., Hancock D.C., Wardlow W. // J. Chem. Soc. -1952. -P. 2773—2785.
20. Bradley D.C. // Ibid. -1952. -P. 4204—4212.
21. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. -М.: Изд-во МГУ, 1994. -Ч. II.
22. Marek I. Titanium and zirconium in organic synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, 2002. -P. 512—519.
23. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 7. -С. 830—834.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Інститут високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 541.123

В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА—ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследована растворимость диоксида углерода в триэтиленгликоле при температурах 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. Установлено расслоение в жидкой фазе этой системы при концентрации CO₂ 43—46 % мол. и температуре ниже критической для CO₂, причем вторая жидкая фаза представляет собой диоксид углерода с малой примесью триэтиленглиголя.

ВВЕДЕНИЕ. Триэтиленгликоль (ТЭГ) наряду с диэтиленгликолем (ДЭГ) широко применяется в качестве абсорбента для удаления влаги из природного газа. В процессе осушки в нем растворяются также другие компоненты этого газа, в частности, диоксид углерода, парциальное давление которого в некоторых случаях может достигать нескольких МПа. Кроме того, диоксид углерода является одним из компонентов многих технологических газов. В литературе имеются немногочисленные экспериментальные данные по рас-

творимости диоксида углерода в ТЭГ [1—3], которые, однако, существенно различаются между собой. Ранее [4] нами была изучена растворимость диоксида углерода в ДЭГ в интервале температур 0—50 °С и давлениях до 9 МПа. При этом было отмечено появление второй жидкой фазы при температурах ниже критической температуры CO₂ (+31.04 °С), когда его концентрация в растворе превышала 33 % мол.. Вторая жидкая фаза является практически чистым диоксидом углерода.

В настоящей работе приведены результаты

© В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова, 2010

экспериментального исследования растворимости диоксида углерода в ТЭГ при повышенных давлениях в температурном интервале 0—50 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Экспериментальное исследование растворимости диоксида углерода в триэтиленгликоле при повышенных давлениях проводилось по ранее разработанной нами методике [5]. Ее суть заключается в том, что в термостатируемой калиброванной цилиндрической ячейке из кварцевого стекла ртутным поршнем сжимается двухфазная (жидкость—пар) система диоксид углерода—ТЭГ с известными массами компонентов. При установившемся равновесии измеряют давление и высоты столбов жидкой и газовой фаз. По этим данным, используя литературные значения коэффициентов сжимаемости диоксида углерода, находят массу этого компонента в газовой фазе, а затем и в растворе. Массы компонентов определяют взвешиванием ячейки на аналитических весах. Высоты столбов газовой и жидкой фаз измеряют катетометром В 630 с погрешностью 0.015 мм. Давление устанавливают с помощью образцового манометра класса 0.4. Содержимое ячейки для быстрого достижения состояния равновесия интенсивно перемешивают с помощью внутренней никелевой мешалки, которая перемещается по оси ячейки при движении наружного кольцевого магнита. Фазовое равновесие в условиях эксперимента устанавливается в течение 2—3 мин. Погрешность определения и поддержания температуры оценивается в 0.03 °С.

Результаты экспериментальных исследований по растворимости диоксида углерода в триэтиленгликоле при повышенных давлениях в температурном интервале 0—50 °С приведены в таблице, где P — равновесное давление диоксида углерода над раствором, а X_{CO_2} — мольная доля его в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Интересно отметить, что для получения приводимых данных потребовалось всего 1.2 г ТЭГ и 0.25 г CO_2 . При этом было определено более ста пятидесяти точек на изотермах равновесия жидкость—пар и установлены границы области расслоения в жидкой фазе. Данные, найденные в процессе повышения давления (абсорбция) и его понижения (десорбция), укладываются на одну кривую, что свидетельствует о достижении равновесия при проведении эксперимента.

Экспериментальные данные указывают на то, что в жидкой фазе системы ТЭГ— CO_2 при тем-

пературе ниже критической для CO_2 наблюдается расслоение при концентрации последнего 43—46 % мол., причем появляющаяся легкая жидкая фаза представляет собой жидкий CO_2 с незначительной примесью ТЭГ. Об этом свидетельствует тот факт, что она появляется при давлении, которое в пределах ошибки эксперимента совпадает с давлением насыщенного пара чистого диоксида углерода. С повышением температуры область гетерогенности в жидкой фазе несколько расширяется.

При температурах 0—20 °С изотермы растворимости представляют собой почти прямые линии (выполняется закон Генри вплоть до кривой расслоения), а при 30—50 °С они являются выпуклыми по отношению к оси абсцисс.

На основе ранее разработанного нами термодинамически строгого метода расчета дифференциальных молярных теплот растворения летучего компонента в малолетучем абсорбенте по данным работы [6] были определены дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в триэтиленгликоле.

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:

$$\Delta\bar{H}_p = \left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_{x_1} \cdot ZR \cdot \left(1 - \frac{V_1 P}{ZRT} \right).$$

Здесь первый множитель — это тангенс угла, который образует прямая, построенная в координатах $\ln P$ — $1/T$ для данной концентрации раствора X_1 .

При расчете величины $\Delta\bar{H}_p$ учитывается отклонение поведения газовой фазы от идеального (с помощью коэффициента сжимаемости Z) и объем летучего компонента в растворе (V_1 — его парциальный молярный объем).

Для расчета теплоты растворения диоксида углерода в растворе триэтиленгликоль—диоксид углерода необходимо иметь данные по свойствам газообразного диоксида углерода [7], для чего были рассчитаны его коэффициенты сжимаемости в газообразном состоянии, а также молярные теплоты конденсации при различных температурах [6].

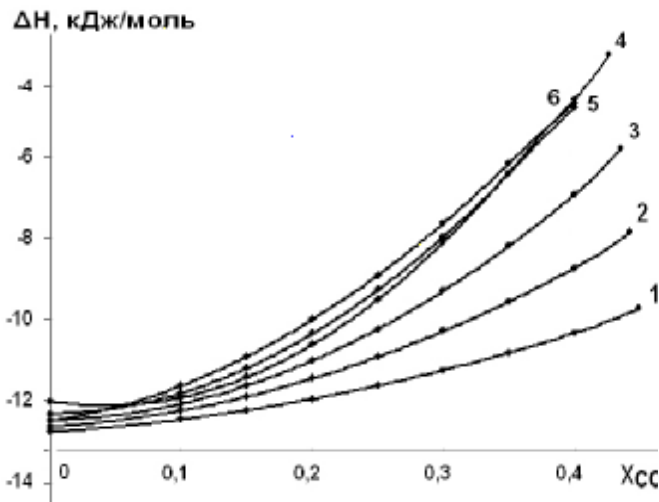
Зависимость дифференциальной молярной теплоты растворения диоксида углерода от мольной доли его в растворе триэтиленгликоль—диоксид углерода представлена на рисунке. Из него следует, что количество теплоты, выделяющейся при

Равновесные параметры системы CO₂—ТЭГ при температурах 0—50 °С

X _{CO₂}	P, МПа	X _{CO₂}	P, МПа	X _{CO₂}	P, МПа	X _{CO₂}	P, МПа	X _{CO₂}	P, МПа	X _{CO₂}	P, МПа
0 °С		10 °С		20 °С		30 °С		40 °С		50 °С	
0.0938	0.766	0.0807	0.815	0.0741	0.903	0.0638	0.976	0.0593	1.048	0.0552	1.104
0.0955	0.703	0.0843	0.854	0.0817	1.006	0.0676	0.980	0.0608	1.056	0.0561	1.128
0.1055	0.773	0.0888	0.893	0.0876	1.088	0.0683	1.047	0.0624	1.127	0.0577	1.215
0.1059	0.848	0.0991	0.991	0.0973	1.207	0.0741	1.094	0.0676	1.143	0.0579	1.148
0.1179	0.898	0.1015	1.011	0.0973	1.211	0.0877	1.260	0.0719	1.253	0.0602	1.219
0.1220	0.961	0.1138	1.122	0.1143	1.369	0.0883	1.311	0.0740	1.297	0.0646	1.334
0.1650	1.253	0.1235	1.209	0.1189	1.417	0.1021	1.502	0.0824	1.487	0.0695	1.413
0.1675	1.285	0.1237	1.220	0.1241	1.508	0.1072	1.582	0.0830	1.448	0.0708	1.489
0.2194	1.705	0.1646	1.570	0.1304	1.560	0.1217	1.769	0.0978	1.670	0.0868	1.763
0.3049	2.390	0.1679	1.602	0.1747	2.095	0.1474	2.124	0.1031	1.762	0.0901	1.751
0.3173	2.481	0.1834	1.769	0.1774	2.135	0.1529	2.176	0.1257	2.133	0.1038	2.082
0.3407	2.639	0.2194	2.125	0.2194	2.717	0.1717	2.500	0.1260	2.201	0.1108	2.206
0.3481	2.703	0.2676	2.743	0.2410	3.072	0.1784	2.560	0.1660	2.950	0.1338	2.614
0.3670	2.818	0.2791	2.822	0.2432	3.104	0.2194	3.325	0.2062	3.706	0.1408	2.790
0.3786	2.937	0.2800	2.814	0.2583	3.271	0.2284	3.433	0.2063	3.670	0.1635	3.243
0.3812	2.933	0.3010	3.029	0.2652	3.363	0.2287	3.433	0.2064	3.730	0.1894	3.919
0.4147	3.096	0.3029	3.021	0.2753	3.522	0.2419	3.660	0.2194	3.984	0.1920	3.971
0.4237	3.255	0.3255	3.300	0.2903	3.722	0.2552	3.900	0.2197	3.946	0.1984	4.191
0.4333	3.303	0.3316	3.340	0.3102	3.961	0.2572	3.976	0.2214	3.990	0.2047	4.219
0.4545	3.446	0.3454	3.491	0.3186	4.081	0.2695	4.140	0.2289	4.137	0.2111	4.391
0.4558	3.479	0.3639	3.659	0.3310	4.261	0.2715	4.303	0.2403	4.285	0.2194	4.735
		0.3696	3.703	0.3468	4.461	0.2883	4.507	0.2441	4.353	0.2208	4.631
		0.3962	3.958	0.3666	4.705	0.3019	4.807	0.2455	4.485	0.2322	4.823
		0.3988	4.010	0.3822	4.909	0.3350	5.416	0.2587	4.737	0.2502	5.219
		0.4237	4.222	0.3958	5.093	0.3482	5.588	0.2664	4.845	0.2606	5.547
		0.4446	4.426	0.4373	5.634	0.3856	6.325	0.2753	5.017	0.2726	5.827
		0.4475	4.502	0.4401	5.736	0.4037	6.674	0.2905	5.421	0.2980	6.420
						0.4166	6.886	0.3066	5.674	0.3138	6.849
						0.4288	7.202	0.3240	6.110	0.3334	7.386
								0.3357	6.419	0.3560	7.972
								0.3566	6.800	0.3570	7.992
								0.3667	7.100	0.3907	8.914
								0.3747	7.301		
								0.3946	7.714		
								0.4179	8.311		

равновесном переходе одного моля газообразного диоксида углерода в раствор данного состава, уменьшается с ростом концентрации его в растворе и равно теплоте конденсации CO₂, когда наступает расслоение.

По полученным опытным данным о растворимости диоксида углерода в ТЭГ рассчитаны активности, коэффициенты активности, теплоты смешения, избыточные энергии Гиббса и энтропии диоксида углерода в рассматриваемой системе. Ис-



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

пользование уравнения Гиббса–Дюгема позволяет определить эти же величины для второго компонента — ТЭГ.

РЕЗЮМЕ. Досліджено розчинність діоксиду вуглецю в триетиленгліколі при температурах 0–50 °С і тиску до 9 МПа. Встановлено розшарування у рідкій фазі цієї системи при концентрації CO_2 43–46 % мол.

і температурі нижче за критичну для CO_2 , причому друга рідка фаза є діоксидом вуглецю з малою домішкою триетиленгліколю.

SUMMARY. Solubility of carbon dioxide in triethylene glycol in temperature range 0–50 °C and pressures up to 9 MPa was investigated. Limited solubility in a liquid phase of the system is established when concentration of CO_2 exceeds 43–46 % (at temperatures lower than the carbon dioxide critical temperature +31.04 °C). The second liquid phase is almost pure carbon dioxide.

1. *Технология переработки природного газа и конденсата.* Т. 38. Справочник в 2 ч. -М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. -Ч.1.
2. *Soave G.S.* // Chem. Eng. Science. -1972. -**27**. -P. 1197–1203.
3. *Stephens Meta A., Tamplin W.S.* // J. Chem. Eng. Data. -1979. -**24**, № 2. -P. 81–82.
4. *Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2009. -Вип. 144, № 12. -С. 67–74.
5. *Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г., Грознер Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 2. -С. 198–202.
6. *Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л., Куковинец Е.В., Нифантова Л.С.* // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2007. -Вип. 119, № 9. -С. 44–54.
7. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. -М.: Изд-во стандартов, 1975.

Донецкий национальный технический университет

Поступила 21.09.2009

УДК 536.631:666.289

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОГЕРМАНИДА ЭРБИЯ

Впервые методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ErGe в интервале температур 55.78–301.22 К. Рассчитаны значения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

ВВЕДЕНИЕ. Уникальные физико-химические свойства соединений редкоземельных металлов позволяют рассматривать их как перспективные материалы для зеркальных покрытий и холловских датчиков, пригодных для работы при высоких температурах, выпрямляющих и омических контактов, инфракрасных детекторов, рабочих тел в хо-

лодильных устройствах, работающих вблизи комнатных температур и т.д. [1, 2]. Сведения о диаграммах состояния совместно с термодинамическими характеристиками важны для понимания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких областях температур и концентраций, характера их поведения в услови-

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2010