Из табл. 3 следует, что если второй компонент системы имеет более высокую температуру и является условно растворителем, то растворение компонентов не происходит, а значит, температурный режим выбран не корректно. Это касается всех случаев, кроме систем ПВБ/ПЭВД, ПВБ/ПЭНД, ПВБ/ПП.

Результаты расчетно - теоретического анализа были проверены на практике. В итоге для формирования трехслойного полимерного защитного антикоррозионного покрытия были рекомендованы следующие температурные интервалы.

Температура ЭП на выходе из камеры порошкового нанесения должна быть в пределах 180 – 200 ºС, температура СЭВА при нанесении на ЭП должна быть в пределах 160 – 180 ºС, температура ПВБ не должна превышать 80 ºС, температура ПЭНД и ПЕВД при нанесении на СЭВА лежит в пределах 140 – 160 ºС, а при нанесении на ПВБ может быть ниже на 10 – 20 ºС. Соблюдение указанных температурных интервалов обеспечивает адгезию 1 балл, (определялась по методу решетчатых надрезов).

Таким образом на основании проведенного расчетно – теоретического анализа для группы исследованных полимеров, составляющих трехслойную антикоррозионную защитную систему, определен диапазон оптимальных температурных режимов формования покрытия.

Установлено, что только такое сочетание температурных параметров при формовании покрытия обеспечивает высокую прочность адгезионного контакта на границе раздела фаз ЭП/СЭВА, ЭП/ПВБ, СЭВА/ПЭВД, СЭВА/ПЭНД, СЭВА/ПП, ПВБ/ПЭВД, ПВБ/ПЭНД, ПВБ/ПП. Это в свою очередь приводит к получению покрытия с высоким уровнем эксплуатационной надежности.

Список литературы: 1. *Суханов П.П., Перухин М.Ю., Архиреев В.П.* Методика оценки совместимости блочных полимеров по их физико – механическим параметрам // Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48. – вып. № 9. – С.34 – 38. **2.** *Нанн Дж. А.* Двухслойное изоляционное покрытие // Нефтегазовые технологи. – 1993.– №9. – С.32– 33. **3.** *Гейлард Дж., Коннели Дж., Ллоренс Дж.* Трехслойные защитные покрытия трубопроводов // Пластические массы. – 1997. – №6. – С. 76 –79. **4.** *Вильямс Д.Н.* Влияние эпоксидного покрытия на прочность труб // Пластические массы. – 1988. – №4. – С. 41 – 43. **5.** Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. – М.: Мир, 1981.

Поступила в редколлегию 10.04.06.

УДК 546.33 131:546.41:66-971:543.7

В.А. ПАНАСЕНКО, канд. техн. наук, НИОХИМ,
В.И. ЖУКОВИН, старш. научн. сотр., УКРНИИГАЗ, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ДИЭТИЛАМИНА С ОКСИДОМ И КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Встановлено термодинамічну можливість проходження твердофазних реакцій взаємодії хлориду діетиламіну, оксиду та карбонату кальцію. Показано, що реакція утворення твердого $CaCl_2$ проходитиме із помітною швидкістю вже за температури понад 296,15 К для CaO і вище 482,15 К – для $CaCO_3$.

A thermodynamic possibility found of course of solid-phase interaction reactions between diethylamine chloride, calcium oxide and carbonate. Formation reaction of solid $CaCl_2$ is shown to take place at a substantial rate already at temperatures above 296,15 K for CaO and above 482,15 K for $CaCO_3$.

При получении кальцинированной соды образуются значительные количества жидких (8 – 10 $м^3$/т соды) и твердых (220-250 кг/т соды) отходов [1, 2], что сдерживает дальнейшее развитие этого производства. Проблемы увеличения выхода $NaHCO_3$ и глубины переработки сырья в настоящее время остаются актуальными, их решение позволит создать малоотходное содовое производство.

Для увеличения выхода $NaHCO_3$ до 99 % и уменьшения отходов предложено использовать при получении соды взамен аммиака диэтиламин (ДЭА) [3 – 5].

Реакции термохимического разложения хлоридов аминов посвящено незначительное количество работ [6], а исследований получения твердого хлорида кальция из хлоридов аминов, оксида и карбоната кальция не обнаружено вообще.

Целью настоящей работы являлось изучение твердофазной реакции взаимодействия хлорида ДЭА с оксидом и карбонатом кальция методами термодинамического анализа [7-10]. В основу термодинамических расчетов положен механизм, согласно которому термолиз кристаллов углеводородных соединений [4,10-12] протекает через образование жидкой фазы (плавление), что вызывает значительное увеличение скорости реакций:

$$CaO_т+2(C_2H_5)_2NH_2CI_{к(ж)} \leftrightarrow CaCI_{2т}+2(C_2H_5)_2NH_г+H_2O_г–350,3кДж/моль, \quad (1)$$

$$CaCO_{3т}+2(C_2H_5)_2NH_2CI_{к(ж)} \leftrightarrow CaCI_{2т}+2(C_2H_5)_2NH_г+CO_{2г}+H_2O_г–93,6кДж/моль \quad (2)$$

Термодинамическую вероятность протекания реакций 1, 2 можно определить по значениям изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса. Значения энтальпий образования ($-\Delta H^0_{298}$) и молярных энтропий (ΔS^0_{298}) веществ, принимающих участие в реакциях 1, 2, представлены в литературе

[7, 10, 11, 13]. Молярная энтропия (ΔS^0_{298}) хлорида ДЭА ($C_4H_{12}NCI$) в кристаллическом виде в доступных справочных изданиях отсутствует. Нами произведена ее приближенная оценка на основе закономерностей, существующих для гомологических рядов (аминов) с учетом подобия структур родственных соединений [9, 10, 12], так как значение молярной энтропии структурно сходных соединений меняется в незначительных интервалах.

ΔS^0_{298} для хлорида ДЭА нами принята равной молярной энтропии для тетраметил аммония хлорида $(C_4H_{12}NCI)_к$ – 189,98 Дж/моль · К. Это соединение имеет сходную структуру, идентичную относительную молекулярную массу и равное количество атомов углерода, водорода, азота и хлора [10, 13]. Влияние эффекта сцепления на молярную энтропию будет, по-видимому, незначительным (в несколько энтропийных единиц) из-за подобия структуры сравниваемых соединений и одинакового содержания в них одних и тех же атомов.

Таблица 1

Исходные данные для расчета энергии Гиббса.

Вещество	- ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/моль
$CaO_т$	- 635,0	39,77
$(C_2H_5)_2NH_2CI_к$	- 357,07	189,98
$CaCI_{2т}$	- 797,85	92,09
$(C_2H_5)_2NH_г$	- 71,16	352,4
$H_2O_г$	- 241,95	188,9
$CaCO_{3т}$	- 1218,08	92,09
$CO_{2г}$	- 393,77	213,32

Энергию Гиббса (ΔG^0 реакции) и Кр реакций вычисляли по формулам:

$$\Delta G^0 \text{ реакции} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}, \quad (3)$$

$$\Delta G^0 \text{ реакции} = - RTlnKp, \quad (4)$$

где Т – температура, К; R – константа, равная 8,31469 Дж/моль; Кр – константа равновесия реакции.

Термодинамическая оценка осуществлялась в соответствии с методиками, приведенными в работах [8,9]. Как видно из результатов расчетов (табл.2) реакции образования твердого $CaCI_2$ из оксида, карбоната кальция и хлорида ДЭА будут протекать вправо с заметной скоростью, при условии отвода продуктов реакции 1, 2, уже при температурах более 23°С (296,15 К) для $CaO_{тв}$ и более 209°С (482,15 К) для $CaCO_3$. При этих температурах значение энергии Гиббса становится отрицательным, что позволяет сделать вывод о термодинамической возможности протекания реакций 1 и 2. Наибольшей термодинамической вероятностью протекания при одних и тех же температурах обладает реакция 1. Увеличение температуры оказывает значительное влияние на термодинамическую вероятность обеих реакций.

Таблица 2

Результаты расчетов ΔG^0 и Кр для реакций 1 и 2.

Химическая реакция	Значение термодинамического параметра при температуре, Т К									
	293,15	296,15	323,15	373,15	423,15	473,15	478,15	482,15	523,15	573,15
$CaO_т$ + $(C_2H_5)_2NH_2CI_к$ ↔ $CaCI_{2т}$ + $(C_2H_5)_2NH_г$ + $CO_{2г}$ + $H_2O_г$	$\Delta G^0_т$, Дж/моль									
	1632	0	-2,9·10^4	-4,3·10^4	-7,1·10^4	-10·10^4	–	–	-1,5·10^5	-1,6·10^5
	Кр									
	5·10^1	1	294,9	1,2·10^6	7,1·10^8	1,1·10^{11}	–	–	6,2·10^{12}	1,8·10^{14}
$CaCO_{3т}$ + $(C_2H_5)_2NH_2CI_к$ ↔ $CaCI_{2т}$ + $(C_2H_5)_2NH_г$ + $CO_{2г}$ + $H_2O_г$	$\Delta G^0_т$, Дж/моль									
	–	–	–	–	–	6,6·10^3	2,9·10^3	0	-2,1·10^4	-6,6·10^4
	Кр									
	–	–	–	–	–	2·10^{-2}	1,8·10^{-1}	1,0	6,9·10^6	7,4·10^3

Список литературы: 1. *Шокин И.Н., Крашенинников С.А.* Технология соды. – М.: Химия, 1975. –287с. **2.** *Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М.* Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429с. **3.** *Rant Z.* Die Erzeugung von Soda nach dem Solvau Verfahren.- Sarajevo.:Forschungsinstitut für Bergbau und Chemische Technologie Tuzla, 1968. – 543s. **4.** Создать ресурсо- и энергосберегающую малоотходную технологию получения кальцинированной соды на основе диэтиламина взамен аммиака с энергосберегающим производством хлорида кальция: Отчет о НИР (промежуточный) / Харьковское научно-производственное объединение «Карбонат», № ГР0194ИО235216. – Харьков, 1991. –110 с. **5.** *Молчанов В. И., Панасенко В. А., Марков Н. В. и др.* Термодинамика процесса карбонизации в содовом производстве: Сб. научн. труд. НИОХИМ «Химия и технология производств основной химической промышленности». – Харьков: НИОХИМ, 2001. – Т. 72. – С.10-21. **6.** Пат. 2940614. ФРГ. МКИ С01 Д 7/16. Получение бикарбоната натрия и хлористого водорода. Заявл. 6.10. 79, опубл. 9. 04. 81. **7.** *Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. П.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия. – 1968. – 472 с. **8.** *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия. – 1975. – 535 с. **9.** *Веннер Р.* Термохимические расчеты. – М.: Иностранная литература. – 1950. – 175 с. **10.** *Стал Д., Вестром Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. – Москва: Мир – 1971. – 528 с. **11.** Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. – М.: ВИНИТИ АН СССР. –1970. – Вып. 4, ч. 1. – 540 с. **12.** Исследование процессов термохимического разложения хлоридов аммония и хлорида амина с последующим образованием хлорида кальция с использованием оксида и гидроксида кальция: Отчет о НИР (промежуточный)/ Харьковское научно-производственное объединение «Карбонат», № ГР01890067899. – Харьков, 1999. – 123 с. **13.** *Д. Перри.* Справочник инженера-химика. – Л.: Химия – 1969. – 83с.

Поступила в редколлегию 14.04.06