

## ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК ОСУШИТЕЛИ ГАЗОВ И ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ ИХ НИЗШИХ ГИДРАТОВ

Глубокая осушка газов необходима в целом ряде современных производств, где присутствующие даже в очень небольшой концентрации пары воды вызывают существенное ухудшение качества материалов – при выращивании оптических монокристаллов, получении полупроводниковых материалов, ядерного топлива и других продуктов тонкой химической технологии. Она необходима также при проведении научных исследований гигроскопичных и легко гидролизующихся химических соединений, например, галогенидов и оксигалогенидов многих редких металлов.

Для этого используется несколько методов:

1. вымораживание паров воды путем глубокого охлаждения газа;
2. сорбция паров воды промышленными адсорбентами;
3. химическое поглощение влаги из газа.

Необходимо сразу же отметить, что не существует универсального метода, пригодного для любых условий, – каждый из методов имеет свои преимущества, недостатки, ограничения и область применения.

Первый метод теоретически является наиболее эффективным, так как уже при температуре  $-111^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара льда составляет  $10^{-6}$  мм рт. ст. [1], а при температуре кипения жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) – еще на несколько порядков ниже. Однако, как отмечается в [2, с.481], при быстром охлаждении газа часть влаги конденсируется в виде высокодисперсного аэрозоля, который проходит через все фильтры и снова увлажняет газ при повышении температуры. Кроме того, естественным ограничением этого метода является возможность конденсации самого осушаемого газа, то есть практически этот метод применим лишь для создания инертной атмосферы.

Второй метод широко применяется в промышленных условиях – часто используются силикагель и, в особенности, цеолиты, обладающие высокой сорбционной способностью по парам воды при ее весьма низких парциальных давлениях [3]. Вместе с тем физическая сорбция не обладает достаточной химической избирательностью и вместе с парами воды могут сорбироваться и многие другие вещества, что ограничивает область применения этого метода.

Третий метод особенно часто используется в лабораторных условиях [2, с.329; 4, с.63; 5]. Он может осуществляться в двух вариантах – путем необратимого связывания воды ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , Na,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.) либо путем обратимой хемосорбции с образованием гидратов или термически не очень прочных соединений (различные соли, KOH, BaO,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.). В первом варианте происходит практически полное удаление воды, однако используемые осушители сравнительно дороги, а их регенерация обычно невозможна. Их высокая

химическая активность ограничивает круг газов, пригодных для осушки. Кроме того, при взаимодействии с водой часто образуются другие газообразные продукты и их необходимо удалять. Во втором варианте сорбируемая вода часто сохраняет свою химическую индивидуальность и при нагревании может быть более или менее легко удалена из сорбента с одновременной его регенерацией. В этом случае можно говорить о специфическом химическом сродстве сорбента к парам воды и подчас о высокой избирательности подобных сорбентов. Однако степень осушки газов в этом случае не всегда достаточно высока.

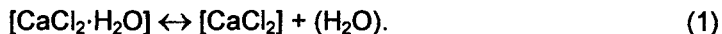
Сведения об эффективности различных осушителей были получены, например, в работе [6]; данные разных авторов сопоставлены в [5, с.79, 301]. Необходимо отметить, что эти результаты довольно сильно различаются между собой и эти различия иногда достигают одного-двух порядков. Картина еще более запутывается из-за некорректного использования единиц измерения влажности газа в некоторых, весьма солидных руководствах. Так, в [5, с.79] влажность газа показана в единицах мг/л, тогда как на самом деле величины приведены в единицах мг/м<sup>3</sup> (мкг/л). В [4, с.63; 7] величины влажности в единицах мг/л приблизительно на порядок отличаются от тех же величин в единицах парциального давления (мм рт. ст.) – на самом деле их численные значения при температурах вблизи комнатной должны быть почти одинаковыми.

Набор известных химических осушителей весьма ограничен [4–7], среди них особенно привлекательны своей относительной химической инертностью и безопасностью в обращении хлориды металлов. Однако, несмотря на высокую гигроскопичность многих хлоридов, широкое практическое применение получил лишь один –  $\text{CaCl}_2$ . Он уже свыше ста лет используется в химических лабораториях для предварительной осушки газов; безводный  $\text{CaCl}_2$ , его гидраты и концентрированные растворы получили крупномасштабное применение для осушки природного газа [8, 9], а также в строительстве [10].

Казалось бы, для этого хлорида должны быть изучены достаточно полно все процессы, происходящие при гидратации  $\text{CaCl}_2$ , а также термодинамические характеристики этих процессов, позволяющие количественно описать равновесие сорбции водяных паров при различных температурах и давлениях. Действительно, данные по давлению насыщенного пара в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  были получены еще в прошлом веке [11]. Однако в более поздней, очень тщательно выполненной работе [12] были обнаружены некоторые осложнения в трактовке экспериментальных результатов, побудившие автора этой работы сделать предположение о существовании двух кристаллических модификаций моногидрата. Анализ справочной литературы [13] свидетельствует о недостаточной точности имеющихся данных по энтропии гидратов  $\text{CaCl}_2$ , а термодинамические расчеты процесса гидратации безводного  $\text{CaCl}_2$  – о наличии весьма серьезных расхождений между известными экспериментальными данными и результатами этих термодинамических расчетов.

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при осушке газа безводным  $\text{CaCl}_2$ . При расчетах будем предполагать, что в рассматриваемой системе устанавливается термодинамическое равновесие – в данном случае такое предположение достаточно обосновано, так как  $\text{CaCl}_2$  является быстродействующим осушителем, и при небольших скоростях газового потока отклонения от равновесного парциального давления воды должны быть небольшими. Это предположение подтверждается проведенными нами предварительными экспериментальными исследованиями скорости установления

равновесия "сверху" и "снизу" [14, 15]. На начальном этапе работы осушителя, когда проявляется его максимальное сродство к парам воды, необходимо рассматривать следующее равновесие:



По данным справочников [13, 16] нами рассчитана температурная зависимость давления диссоциации моногидрата (атм):

$$\text{Ln } P(\text{H}_2\text{O})/P_0 = 16.862 - 8648/T. \quad (2)$$

При этом для реакции [1] использовались величины  $\Delta H_{298}^0 = 71.9$  кДж,  $\Delta S_{298}^0 = 140.2$  Дж/К,  $\Delta C_p^0 = 0$ . Более точная оценка  $\Delta C_p^0$  (см. ниже) практически не влияет на результаты, которые представлены на рис. 1 в координатах  $\text{Ln } P/P_0 - 1000/T$ ; здесь же показаны экспериментальные данные работ [12, 14]. Мы видим, что результаты экспериментальных определений значительно, в 10–15 раз превышают величины, полученные путем термодинамических расчетов. Это свидетельствует о возможности каких-то осложнений в схеме процесса [1] и о необходимости дополнительного его исследования и уточнения имеющихся стандартных термодинамических характеристик низшего гидрата  $\text{CaCl}_2$ .

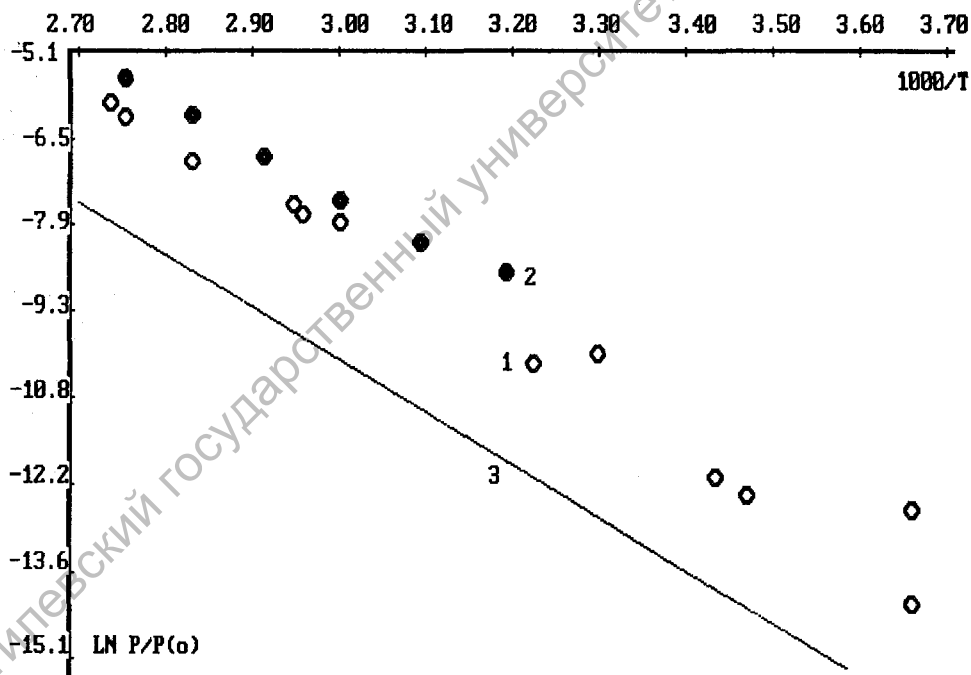


Рис. 1. Температурная зависимость давления диссоциации моногидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
1 – данные [12], 2 – данные [14], 3 – термодинамический расчет (уравнение 2)

Как уже отмечалось ранее, многие хлориды металлов являются очень гигроскопичными веществами, и за счет этих веществ набор эффективных осушителей мог бы быть значительно расширен. Для теоретической оценки возможности использования тех или иных хлоридов в качестве осушителей можно было бы использовать термодинамические расчеты равновесия

реакций типа (1). При этом необходимо учитывать, что у разных хлоридов возможен разный состав низших гидратов – это могут быть не только моногидраты, но также дигидраты или, скажем, полугидраты. Однако анализ данных справочника [17] показал, что для гидратов хлоридов большинства элементов требуемые термодинамические характеристики почти полностью отсутствуют.

Известно, что при отсутствии экспериментальных термодинамических величин они могут быть во многих случаях оценены с использованием методов сравнительного расчета [18, 19]. Весьма плодотворным часто оказывается принцип, который может быть сформулирован следующим образом: для однотипных химических реакций с участием газообразных веществ изменения теплоемкости ( $\Delta C_p^0$ ) и энтропии ( $\Delta S^0$ ) приблизительно постоянны. Границы применимости этого принципа пока неясны – в ряде случаев наблюдается пропорциональная зависимость между  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  процессами.

Используя малочисленные экспериментальные данные [17], мы получили величины  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta C_{p298}^0$  процессов термической диссоциации низших гидратов хлоридов металлов в расчете на 1 газовый моль воды (табл.1).

Таблица 1

**Термодинамические характеристики разложения  
низших гидратов хлоридов металлов [17]**

N	Реакция	$\Delta S_{298}^0$ Дж/моль.К	$\Delta C_{p298}^0$ Дж/моль.К
1.	$[MgCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [MgCl_2] + (H_2O)$	141.0	-10.5
2.	$1/2[MgCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[MgCl_2] + (H_2O)$	143.5	-10.5
3.	$[CaCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [CaCl_2] + (H_2O)$	140.2	-
4.	$1/2[CaCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[CaCl_2] + (H_2O)$	142.7	-
5.	$[SrCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [SrCl_2] + (H_2O)$	144.8	-
6.	$1/2[SrCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[SrCl_2] + (H_2O)$	145.6	-
7.	$[BaCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [BaCl_2] + (H_2O)$	149.4	-
8.	$1/2[BaCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[BaCl_2] + (H_2O)$	149.0	-6.7
9.	$1/2[RaCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[RaCl_2] + (H_2O)$	149.0	-
10.	$[LiCl \cdot H_2O] \leftrightarrow [LiCl] + (H_2O)$	156.1	-5.4
11.	$[CoCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [CoCl_2] + (H_2O)$	129.3	-
12.	$1/2[CoCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[CoCl_2] + (H_2O)$	141.4	-
13.	$[MnCl_2 \cdot H_2O] \leftrightarrow [MnCl_2] + (H_2O)$	146.9	-
14.	$1/2[MnCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[MnCl_2] + (H_2O)$	146.9	-
15.	$1/2[FeCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[FeCl_2] + (H_2O)$	165.3	-
16.	$1/2[CrCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[CrCl_2] + (H_2O)$	149.4	-
17.	$1/2[NiCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[NiCl_2] + (H_2O)$	140.2	-
18.	$1/2[CuCl_2 \cdot 2H_2O] \leftrightarrow 1/2[CuCl_2] + (H_2O)$	147.3	-

Среднее:

146±5

-8.3±2

Видно, что  $\Delta S^0$  и  $\Delta C_p^0$  этих процессов, действительно, близки, а наблюдающиеся иногда более значительные отклонения от средней величины  $146 \pm 5$  Дж/моль.К могут быть связаны с неточностью экспериментальных данных. Средняя величина  $\Delta C_p^0$ , равная  $-8.3 \pm 2$  Дж/моль.К, может быть применена для термодинамических расчетов, более точных, чем при использовании нулевого приближения (уравнение 2).

Итак, можно сделать вывод о необходимости специальных систематических исследований устойчивости низших гидратов хлоридов металлов, которые позволили бы выбрать среди этих хлоридов наиболее эффективные осушители и разработать на основе полученных экспериментальных термодинамических характеристик сравнительные методы оценки термодинамических свойств еще не изученных комплексов.

Проблема устойчивости низших гидратов хлоридов металлов имеет еще один важный аспект. Многие редкие металлы получают в высокочистом состоянии путем восстановления или электролиза их безводных хлоридов. Эти хлориды обычно синтезируют путем хлорирования оксидов такими ядовитыми и экологически вредными химическими агентами, как хлор, фосген, хлориды серы, углерода и т.д. Поэтому исследование термической устойчивости низших гидратов хлоридов металлов и их способности к гидролизу парами воды может содействовать разработке новых, экономически более эффективных и экологически более безопасных способов получения безводных хлоридов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с. – Т. 1.
2. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. – М.: Мир, 1965. – 654 с.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
4. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Брауера Г. – М.: ИЛ, 1956. – 896 с.
5. Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
6. Bower J. H. // Bur. Standards J. Res. – 1934. – Vol. 12. – p. 241.
7. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. – М.: Госхимиздат, 1963. – 419 с.
8. Попов В. И., Хорошилов В. А. Осушка газа. – М.: Недра, 1972. – 112 с.
9. Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газа. – М.: Недра, 1968. – 394 с.
10. Сыщиков В. И. Сорбционные осушители воздуха : Пособие для проектирования. – Л.: Стройиздат, 1969. – 90 с.
11. Roozeboom H. W. B. // Z. Physik. Chem. – 1889. – Vol. 4. – p. 31.
12. Lannung A. // Z. anorg. allg. Chem. – 1936. – Vol. 228. – p. 1–18.
13. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. В. П. Глушко. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965–1982. – Вып. 9. – 1979. – 574 с.
14. Барашкова Н. И. Исследование термической устойчивости моногидрата хлорида кальция: Дипломная работа / Мог. гос. ун-т им. А. А. Кулешова. – Могилев, 1998. – 46 с.
15. Клебанов А. В., Барашкова Н. И., Поляченко О. Г. Исследование хлорида кальция как осушителя для создания газового потока с заданной влажностью // Техника и технология пищевых производств: Тез. докл. международн. н.-техн. конф. – Могилев, 25–27 марта 1998 г. / Минобр. РБ, Мог. технол. ин-т. – Могилев, 1998. – с. 285–286.

16. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд., перераб. / Под ред. **А.А. Равделя, А.М. Пономаревой**. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
17. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. **В.П. Глушко**. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965–1982. – Вып. 1–10.
18. **Карапетьянц М.Х.** Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М.: Наука, 1965. – 404 с.
19. **Киреев В.А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.